



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI ORGANOKŘEMIČITÝCH
POJIV PRO NANOČÁSTICOVÉ VRSTVY OXIDU
TITANIČITÉHO**

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ORGANO-SILICATE BINDERS FOR TITANIA NANOPARTICULATE
LAYERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Svoboda

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1019/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Bc. Tomáš Svoboda**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Příprava a vlastnosti organokřemičitých pojiv pro nanočásticové vrstvy oxidu titaničitého

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o křemičitých pojivech pro TiO_2
2. Připravte organokřemičité pojivo kondenzací vhodného alkyl-alkoxy-silanu.
3. Připravte vrstvy tvořené TiO_2 nanočásticemi a syntetizovaným pojivem.
4. Prostudujte fyzikálně-chemické vlastnosti pojiva.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Tomáš Svoboda
student(ka)

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá přípravou organokřemičitého polymeru, který by bylo možné použít jako pojivo pro fotokatalytické vrstvy na bázi oxidu titaničitého. Hlavním důvodem pro začlenění pojiva do fotokatalytických vrstev je nejen zlepšení mechanických vlastností, ale především by pojivo mohlo pomoci při výrobě nízkoteplotních fotokatalytických vrstev, které by bylo možné nanášet na materiály citlivé na teplo, jako jsou plasty. Tím by mohly vznikat vrstvy na flexibilních materiálech, které by se mohli jednoduše tvarovat do jakéhokoli tvaru.

Práce se zaměřuje na syntézu polymerního organokřemičitého pojiva z organokřemičitého prekurzoru a následnou charakterizaci pojiva. Byla provedena měření povrchového napětí, viskozity, hustoty, XRD, termické analýzy roztoků křemičitého pojiva. Následně byly připraveny kompozice oxidu titaničitého s tímto pojivem, které byly tištěny a vrstvy byly ošetřovány pomocí UV a plazmatem. Ošetřené vrstvy byly zkoumány pomocí FT-IR a byla provedena voltamperometrická charakteristika.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the synthesis of an organosilica polymer which could be used as a binder for titanium dioxide photocatalytic layers. The main reason for incorporating the binder into the photocatalytic layers is not only the improving of the mechanical properties, but above all, the binder could help with production of low-temperature photocatalytic layers, that could be applied to heat-sensitive materials such as plastic materials. This could create layers on flexible materials that could be easily made into any shape.

The work focuses on the synthesis of organosilica polymer from the organosilica precursor and subsequent characterization of the binder. Surface tension, viscosity, density, XRD, thermal analysis of silica binder solutions was performed. Titanium dioxide compositions with this binder were prepared, then they were printed and the layers were treated with UV and plasma. Treated layers were examined by FT-IR and a voltamperometric characterization was performed.

KLÍČOVÁ SLOVA:

organokřemičité pojivo, TiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ hybridní kompozice, materiálový tisk, UV, plazma

KEY WORDS:

organosilica binder, TiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ hybrid composition material printing, UV, plasma

SVOBODA, T. *Příprava a vlastnosti organokřemičitých pojiv pro nanočásticové vrstvy oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 59 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ:

Touto cestou bych chtěl především poděkovat svému vedoucímu práce doc. Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za jeho odborné rady, trpělivost a vstřícnost při vedení mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za jejich podporu po celou dobu studia. V neposlední řadě děkuji své přítelkyni za její láskyplnou podporu, která mě vedla po celou dobu mé práce.

OBSAH

OBSAH	5
1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Fotokatalýza	8
2.1.1 Heterogenní katalýza	9
2.1.2 Princip působení fotokatalyzátoru	9
2.2 Oxid titaničitý	10
2.3 Organokřemičité pojivo, SiO ₂	12
2.4 Vliv plazmy na organokřemičité pojivo	14
2.5 Reologické vlastnosti kapalin	15
2.5.1 Newtonské a neneutronovské kapaliny	15
2.5.2 Měření viskozity	15
2.6 Povrchové napětí kapalin	16
2.6.1 Směsi organických látek	16
2.6.2 Teplotní závislost povrchového napětí	16
2.7 Příprava tenkých vrstev materiálovým tiskem	17
2.7.1 Materiálový tisk	17
2.7.2 Inkjetový tisk	17
2.7.3 Tiskárna Dimatix	17
2.8 Princip použitých analytických metod	18
2.8.1 Stanovení viskozity rotační reometrií	18
2.8.2 Odtrhávací metody měření povrchového napětí	18
2.8.3 Stanovení hustoty pyknometricky	20
2.8.4 Gelová permeační chromatografie	21
2.8.5 Termická analýza, TGA a DTG	23
2.8.6 XRD	24
2.8.7 Voltamperometrická měření	27
2.8.8 Infračervená spektroskopie, FT-IR	27
3 CÍL PRÁCE	31
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
4.1 Příprava organokřemičitého pojiva	32
4.1.1 Použité chemikálie	32

4.1.2	Vybavení.....	32
4.1.3	Příprava okyselené vody.....	32
4.1.4	Postup syntézy organokřemičitého kondenzátu (SiBi)	32
4.1.5	Stanovení množství organokřemičitého kondenzátu v roztoku.....	33
4.1.6	Příprava optimální koncentrace organokřemičitého kondenzátu.....	33
4.2	Viskozita roztoků organokřemičitého kondenzátu.....	34
4.3	Povrchové napětí roztoků organokřemičitého kondenzátu.....	34
4.4	Hustota roztoků organokřemičitého kondenzátu	34
4.5	GPC	34
4.6	XRD.....	34
4.7	TGA, DTG	35
4.8	Tisk vrstev oxidu titaničitého s organokřemičitým pojivem a jejich ošetření.....	35
4.9	FT-IR	36
4.10	Voltamperometrická charakteristika	36
5	Výsledky a diskuze.....	39
5.1	Viskozita roztoků organokřemičitého kondenzátu.....	39
5.2	Povrchové napětí roztoků organokřemičitého kondenzátu.....	41
5.3	Hustota roztoků organokřemičitého kondenzátu	41
5.4	GPC	41
5.5	XRD.....	42
5.6	TGA, DTG	43
5.7	FT-IR	44
5.8	Voltamperometrická charakteristika	47
6	Závěr.....	52
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	53
8	SEZNAM ZKRATEK PODLE KAPITOL	57

1 ÚVOD

Fotokatalytické vrstvy se v dnešní době těší velkému zájmu. Díky nim je možné vyrábět produkty, které nacházejí uplatnění nejen v technické praxi, ale i v běžném životě. Především vrstvy na bázi oxidu titaničitého se těší velké oblibě pro poměrně vysokou účinnost, netoxičnost a cenovou dostupnost.

Jedním z problémů je ukotvení fotokatalytických vrstev na substrátu (adheze) a zajištění celkové koheze vrstev tak, aby nedocházelo k uvolňování částic do prostředí. Především se osvědčují termické metody, při kterých je oxid titaničitý vystaven vysokým teplotám, což vede k dosažení požadované adheze a koheze slinováním částic, ale přináší problémy jednak ekonomické a hlavně se tím snižuje rozsah použití na teplotně odolné materiály.

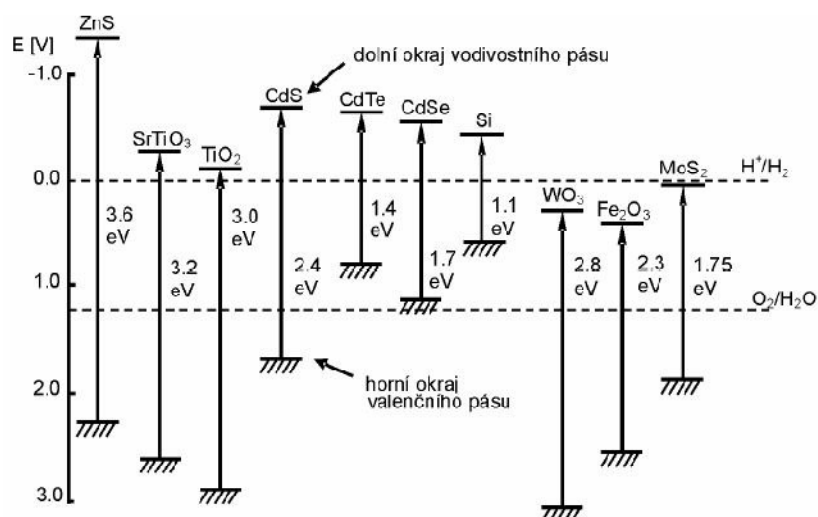
Cestou, jak se vyhnout nutnosti termického ošetření, je využití pojiva, které slouží jednak jako mechanická opora celé nanesené vrstvy fotokatalyzátoru na substrát a dále pak může i zlepšovat samotné fotokatalytické vlastnosti. Ovšem samotné zapojení pojiva není dostačující podmínkou pro funkční fotokatalytickou vrstvu. Je potřeba dalších úprav, které mohou proběhnout také termickou cestou, ale pro nízkoteplotní opracování by bylo možné využít samotných fotokatalytických procesů ve vrstvě za využití UV záření nebo krátkodobému vystavení vrstvy plazmě.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Fotokatalýza

Fotokatalýza je fotochemický proces probíhající na povrchu polovodičů. Zahrnuje světlo a katalyzátor. Fotokatalýza může být definována jako zrychlení fotoreakce přítomným katalyzátorem. Závisí na mechanismu fotoreakce, zda bude katalyzátor urychlovat fotoreakci interakcí se substrátem, molekulami v excitovaném stavu nebo s primárním fotoproductem.

V polovodičích jsou energetické hladiny elektronů charakterizovány energetickými pásy. Nejvyšší zaplněný pás je valenční (vb) a nejnižší neobsazený je vodivostní pás (cb). Energetický rozdíl mezi hranami těchto pásů udává šířku zakázaného pásu (E_g). Absorpce světla a emise fotonů v polovodičích je závislá na E_g . Všeobecný předpoklad je, že polovodič je látka, která má šířku zakázaného pásu menší než 3 eV [1].



Obrázek 1: Šířka zakázaných pásů vybraných polovodičů [1]

Díky elektronové struktuře zahrnující zaplněný valenční pás a prázdný vodivostní pás mohou polovodiče účinkovat jako senzibilizátory pro světlem indukované redoxní procesy. Absorpce fotonu o energii větší než zakázaný pás vede ke tvorbě páru elektron-díra. V nepřítomnosti vhodného akceptoru je energie disipována rekombinací, ale jestliže je přítomný vhodný akceptor, který by zachytil elektron nebo díru, rekombinaci se zabrání a může proběhnout redoxní reakce.

Díry valenčního pásu jsou silnými oxidanty a elektrony ve vodivostním pásu jsou reduktanty. Nerovnovážná distribuce elektronů a děr vede k redukčním nebo oxidačním procesům s adsorbovanými částicemi nebo povrchovými skupinami.

Z různých druhů polovodičů vyhovuje nejlépe pro fotokatalýzu oxid titaničitý v modifikacích anatas a rutil. Vhodný je zejména pro svoji polohu energetických pásů a pro fotoelektrochemickou stabilitu ve vodném prostředí. Na fotochemický rozklad se nejčastěji používá především jeho anatasová forma se zakázaným pásem 3,2 eV [2].

2.1.1 Heterogenní katalýza

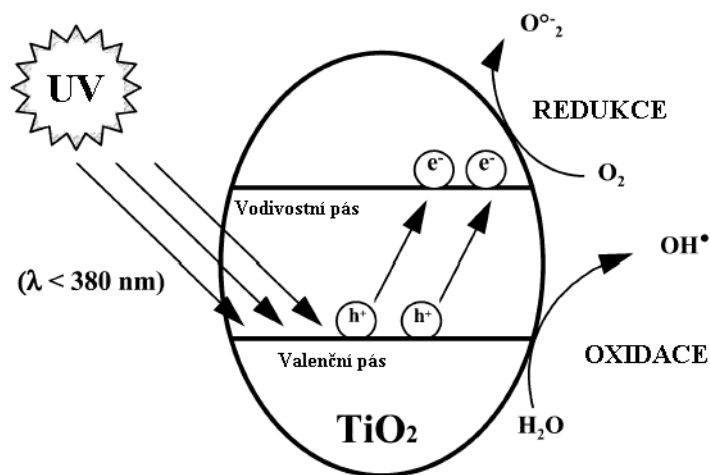
Při heterogenní katalýze dochází k řadě reakcí jako třeba částečná nebo celková oxidace, dehydrogenace nebo přenos vodíku. Proto je fotokatalýza využívána na odstranění polutantů ze vzduchu a ze znečištěné vody. V klasické heterogenní katalýze lze celý proces rozdělit do pěti nezávislých elementárních kroků:

1. transfer reaktantů z kapalně nebo plynné fáze na plochu
2. adsorpce alespoň jednoho z reaktantů
3. reakce na adsorbované fázi
4. desorpce produktu
5. odstranění produktů z oblasti rozhraní

Rozdílem fotokatalýzy oproti konvenční katalýze je ve způsobu aktivace katalyzátoru, kde aktivace fototypická nahrazuje aktivaci tepelnou. Způsob aktivace nebere v potaz krok 1, 2, 4 a 5, ačkoliv existuje fotoadsorpce a fotodesorpce některých výchozích látek.

Krok 3 lze rozložit na tyto fáze

- absorpce fotonů substrátem
- tvorba páru elektron-díra, vznik fotoelektronů a pozitivních děr
- reakce přenosu elektronů, tvorba radikálů, povrchové reakce [3]



Obrázek 2: Schéma průběhu heterogenního fotokatalytického procesu [4]

2.1.2 Princip působení fotokatalyzátoru

Je-li polovodičovou částicí absorbováno záření (foton) o energii větší nebo rovné šířce zakázaného pásu fotokatalyzátoru, absorbované záření způsobí excitaci elektronu (e_{cb}^-) do vodivostního pásu a ve valenčním pásu se vygeneruje díra (h_{vb}^+), viz obrázek 2. Není-li přítomen akceptor, vyzáří se energie rekombinací elektron-díra ve formě tepla.

UV TiO₂ fotokatalýza je efektivní pro rozklad organických polutantů. Konvenční UV TiO₂ fotokatalýza produkuje řadu reaktivních kyslíkových radikálů, ale obvykle efektivní rozklad souvisí s hydroxylovými radikály.

UV excitace TiO₂ vytváří pár elektron-díra (e_{cb}^-/h_{vb}^+). Elektron redukuje molekulární kyslík a vzniká superoxidový aniontový radikál $O_2^{\bullet-}$. Díra má potenciál oxidovat adsorbovanou H₂O nebo hydroxylovou skupinu za vzniku hydroxylového radikálu OH•. Další způsob vzniku hydroxylového radikálu může být disproportionací $O_2^{\bullet-}$ za vzniku H₂O₂ a následnou redukcí na OH• [5], [6].



2.2 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý TiO₂ je hojně využívaný polovodič pro jeho fotokatalytické vlastnosti. Lze ho využít ve zcela běžném životě jako třeba nátěry nebo v pokročilých průmyslových aplikacích [7]. Jeho předností je netoxičnost, cenová dostupnost a poměrně vysoká fotokatalytická účinnost. Velká oxidační síla a superhydrofilnost je základem pro samočisticí vrstvy. Při kontaktu s UV zářením reaguje s atmosférickým O₂ a H₂O za vzniku volných radikálů, které rozkládají organické materiály na povrchu vrstvy oxidu titaničitého [8]. Využívají se nejen jeho samotné oxidační vlastnosti pro čištění a desinfekci, ale lze ho použít i pro výrobu elektrické energie v solárních článcích typu DSSC, které sice zatím nedosahují účinností klasických křemíkových panelů, ale jsou slibnou alternativou jako nízkonákladové články [9].

Vlastnosti oxidu titaničitého

- vysoká fotokatalytická účinnost
- netoxický
- nízká cena
- chemicky inertní při nepřítomnosti UV záření

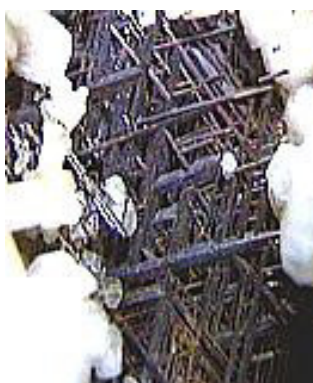
TiO₂ se vyskytuje ve třech základních krystalových modifikacích. Anatas, rutil a brookit. Krystalové modifikace mají stejnou stechiometrii. Rozdíl je ve struktuře a vlastnostech, například šířka zakázaného pásu.

- **Anatas:** tetragonální krystalová struktura, stabilní při nízkých teplotách. Šířka zakázaného pásu 3,2 eV.
- **Rutil:** tetragonální krystalová struktura, nejstabilnější modifikace. Vzniká při teplotě 915 °C z anatasu. Šířka zakázaného pásu 3,02 eV.

- **Brookit:** orthorombická krystalová struktura, málo stabilní, malé praktické využití [10].



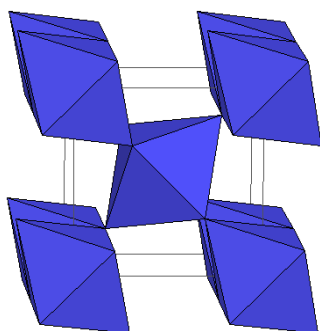
Obrázek 3: Anatas [11]



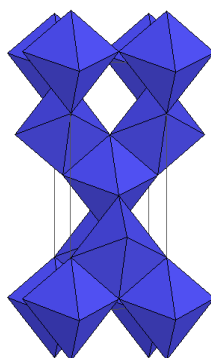
Obrázek 4: Rutil [11]



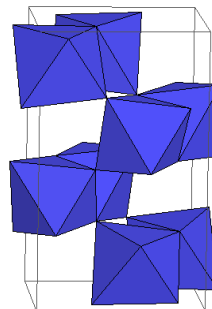
Obrázek 5: Brookit [11]



Obrázek 6: Krystalická struktura rutilu [12]



Obrázek 7: Krystalická struktura anatasu [12]



Obrázek 8: Krystalická struktura brookitu [12]

Jednou z možností přípravy oxidu titaničitého je z organických prekurzorů. Výhodou je, že samotná reakce slouží nejen k přípravě TiO_2 , ale během syntézy se navzájem prováží jednotlivé částice a vzniká mnohem homogennější vrstva v případě nanášení na substrát. Pokud se navíc použije organokřemičitý prekurzor nebo částice SiO_2 dojde k dalšímu provázání jednotlivých částic a lepšímu shlukování do kompaktnějších vrstev, což je vysvětlováno vysokou povrchovou aktivitou SiO_2 [13].

TiO_2 je ovšem možné využít i v podobě nanočástic předem vyrobených jinými postupy (srážecí, pyrolitické, hydro/solvotermální atd.). Na trh jsou potom uváděny jako suché prášky nebo kapalné disperze. Například Evonik P25, který je použitý v této práci. P25 je složena především z anatasu (80 %) a menšího podílu rutilu (20 %), kdy anatas sice vykazuje vyšší fotokatalytickou účinnost, ale je méně termodynamicky stabilní [14]. V případě práškového TiO_2 je nezbytné zajistit ukotvení fotokatalyzátoru na substrátu. To lze v zásadě udělat dvojí cestou a to buď termální, kdy se za zvýšené teploty jednotlivé částice spojí do kompaktní vrstvy nebo za využití podpůrné matrice, která zvýší mechanickou odolnost vrstev fotokatalyzátoru. Právě pro tento případ jsou velice výhodná organokřemičitá pojiva [15].

2.3 Organokřemičité pojivo, SiO_2

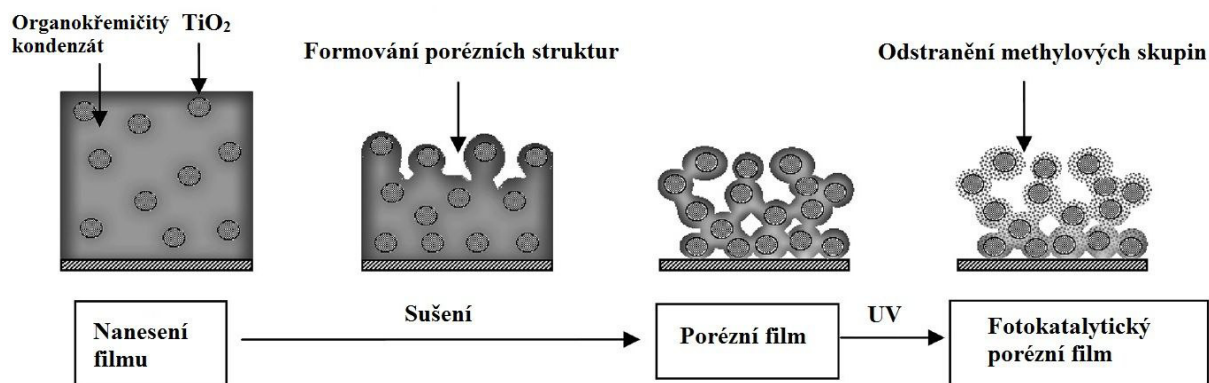
TiO_2 je často využíván jako povlak na tvrdých a odolných materiálech jako je sklo. V poslední době je však zájem o depozici na flexibilní substráty jako jsou polyuretany, polyester, polyvinylchloridy a další pro fotovoltaiku, textilní a papírenský průmysl a jiné. Hlavní problém je stabilizace TiO_2 na substrátu, aby se neuvolňoval z vrstvy do prostředí, využívá se pro jeho ukotvení většinou termálních metod, kdy je potřeba dosáhnout vysokých teplot řádově ve stovkách stupňů Celsia. Další problém je jeho samotná fotokatalytická aktivita, která degraduje a tím narušuje organické materiály, na kterých je deponovaný. Hlavními směry výzkumu jsou ochrana substrátu před UV a fotokatalytickou degradací, zajistit dostatečný průstup polutantů k fotokatalyzátoru, zajistit flexibilitu a vyvinout proces přípravy takového fotokatalytického systému, který by bylo možné použít v průmyslovém měřítku [15].

Oxid křemičitý SiO_2 je pevná, obtížně tavitelná látka s prostorovou strukturou. Každý atom kyslíku je v ní vázán ke dvěma atomům křemíku a každý atom křemíku ke čtyřem tetraedricky uspořádaným atomům kyslíku. Jednotlivé polymorfní modifikace se liší způsobem spojení tetraedrů SiO_4 .

Chemické vlastnosti všech běžných forem oxidu křemičitého jsou shodné, typická je jejich malá reaktivita. Jsou odolné vůči kyselinám s výjimkou kyseliny fluorovodíkové. Roztoky silných zásad na ně působí pomalu až při zvýšené teplotě [16].

Oxid křemičitý by bylo možné využít v sol-gelových technikách, díky kterým je možné z organokřemičitých prekurzorů získat organokřemičitý kondenzát (oligomer či polymer), který je možné dále dopovat fotokatalytickými částicemi. Organokřemičité pojivo slouží jako matrix pro ukotvení TiO_2 a zároveň je schopné udržet jeho porozitu, aby docházelo k úspěšné adsorpci polutantů na povrch zrn fotokatalyzátoru uložených i hlouběji ve vrstvě. Tyto hybridní sol-gely je možné využít pro depozici na flexibilní substráty bez nutnosti termálních úprav, které by substrát poškodily.

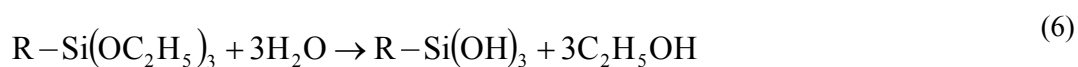
Díky organokřemičítým pojivům pocházejícím ze sol-gelového postupu lze získat s TiO_2 porézní vrstvy, které následně vlastní fotokatalytickou aktivitou mineralizují pojivo až na SiO_2 . Schéma takového UV vytvrzování je vidět na obrázku 9. Postupnou degradací organických skupin v pojivu lze dosáhnout až na zcela anorganický oxid křemičitý [15].



Obrázek 9: Schéma vytvrzování $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ vrstev UV zářením [15]

Jako pojivo lze využít už i připravený koloidní SiO₂. Nanočástice SiO₂ sdružují částice TiO₂ díky vyšší povrchové aktivitě SiO₂. Díky tomu vznikají mnohem hustší povrchy bez velkých dutin, které by snižovaly fotokatalytickou účinnost [13].

Vhodným organickým prekurzorem pro syntézu organokřemičitých kondenzátů se jeví alkyl-alkoxy-silany, které se hydrolyzují podle rovnice (6). Získáme tak alkyl-hydroxyl-silan, který dále kondenzuje vratnou reakcí podle rovnice (7). Díky kondenzaci jednotlivých molekul se v závislosti na reakčních podmínkách, typu alkylových resp. alkoxylových skupin a jejich poměru vytváří lineární, větvené nebo síťující kondenzáty schopné v sobě vázat fotokatalytické částice buď ve formě uzavřených zrn anebo přímo začleněné do řetězce. Následnou úpravou, která může proběhnout termální metodou nebo fotokatalytickým vytvrzováním, dojde k mineralizaci kondenzátu až na SiO₂ [15], [17].



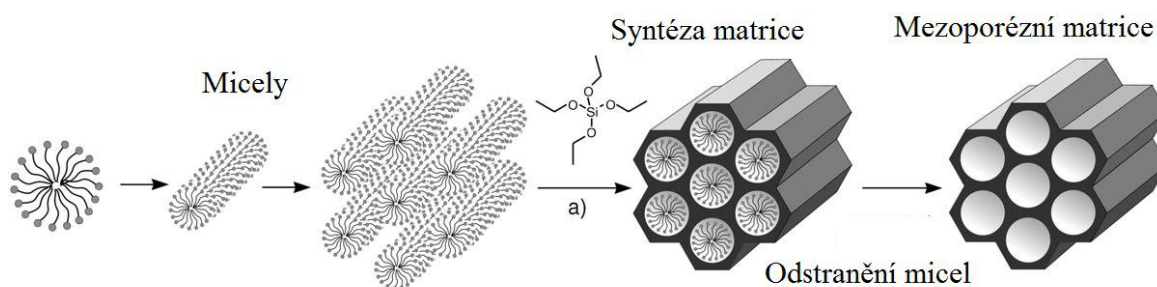
Pokud se jako zdroj TiO₂ použijí titanové alkoxidy, které se hydrolyzují, dojde následnou kondenzací k začlenění do struktury organokřemičitého kondenzátu podle rovnice (8). Tyto sol-gelové techniky jsou výhodné především díky vysoké homogenitě vzniklých vrstev [17].



Další možností využití SiO₂ jako matrice pro fotokatalytické částice jsou takzvané mezoporézní materiály. Tyto materiály se vyznačují velkou plochou povrchu, kde póry dosahují velikostí 2 až 15 nm. Jako základ slouží anorganická matrice jako právě SiO₂. Díky postupu syntézy lze regulovat tvar a velikost pórů. Prvním krokem je příprava povrchově aktivní látky, která ve vhodném prostředí vytváří micely požadovaného tvaru. Na micely se váže organický prekurzor SiO₂ a ten kolem nich vytvoří obal. Jakmile je syntéza SiO₂ kompletní a micely jsou odstraněny, vznikají pravidelné dutiny, které slouží jako matrice, do kterých se vnáší další funkční látky, aby se získaly požadované vlastnosti.

Vnášení dalších substituentů lze přímo během syntézy mezoporézní matrice nebo takzvaným roubováním, kdy se na povrch přichytí funkční látka.

Výhoda těchto matic je především to, že mají velký povrch, který je pro fotokatalýzu a katalýzu obecně kritickým tématem. Navíc díky pravidelné pórovitosti, kdy se dají vzniklé struktury přirovnat trubkám, aby snadněji docházelo k sorpci vstupujících polutantů a desorpci produktů [18].



Obrázek 10: Zjednodušené schéma syntézy mezoporézní matrice [18]

V poslední době je jednou ze zajímavých technik molekulové vtisknutí. Polymerová matrice si na svém povrchu zachová definované kavity, do kterých se umístí prekursor fotokatalyzátoru, pokud splňuje prostorové uspořádání, aby se dostal do kavity. V kavitě se tedy zachytí jen požadovaná látka, a pokud by se jednalo o pravidelnou polymerní síť, byl by fotokatalyzátor homogenně rozmístěn po celém povrchu matrice. Celý systém je velice podobný enzymové katalýze se zjednodušeným modelem zámku a klíče s tím rozdílem, že by podobný princip byl aplikovatelný i na anorganické látky. Tento systém selektivního vnášení katalyzátoru není však stále dostatečně prozkoumaný [19].

2.4 Vliv plazmy na organokřemičité pojivo

SiO_2 patří mezi materiály s nízkou dielektrickou konstantou (low-k), která má pro SiO_2 hodnotu 4,2. Takové materiály a materiály s ještě nižší hodnotou dielektrické konstanty mívají často nízkou hustotu, bývají porézní a vyznačují se citlivostí k agresivnímu médium, jako je plazma. Bývají také citlivé k chemické modifikaci a díky porositě se zvyšuje jejich reaktivita a hloubka penetrace. Low-k materiály bývají přizpůsobeny tak, aby byly hydrofobní, ale díky plazmě se provedou změny, které vedou k hydrofilnějšímu materiálu, což má za následek růst dielektrické konstanty, pokud je materiál vystaven vodě, která má dielektrickou konstantu 80. Protože organokřemičité pojivo obsahuje uhlovodíkové zbytky, zvyšuje se tím jeho hydrofobicita, ale právě působením plazmy se organické části mohou odstranit.

Poréznější materiál je náchylnější k působení plazmy, protože reaktivní radikály pronikají hlouběji do struktury. S vyšší porozitou a velikostí pórů tedy narůstá degradace organických částí plazmou.

Pokud je low-k organokřemičité pojivo vystaveno plazmě, dochází k degradaci uhlovodíkových zbytků navázaných na skelet $(-\text{O}-)_3\text{Si}-\text{R}$. Postupným odbouráváním a oxidací se zvyšuje hydrofilní vlastnost materiálu, což je sice negativní pro low-k materiál, ale pro fotokatalýzu ve vodném prostředí je tento trend velice pozitivní [20]. Na skeletu $(-\text{O}-)_3\text{Si}-\text{R}$ jsou nahrazeny alkylové skupiny hydrofilní skupinou jako $-\text{OH}$, díky nimž by samotná vrstva už s obsaženým TiO_2 byla i bez použití UV záření schopná na sebe sorbovat ve větší míře vodu a pod UV zářením by takto upravený SiO_2 dále zvyšoval hydrofilní schopnost, sorpci polutantů a tím zlepšoval fotokatalytickou účinnost.

2.5 Reologické vlastnosti kapalin

Viskozita neboli vazkost (plynu nebo tekutiny) vede k tomu, že vrstva tekutiny, která se pohybuje pomaleji, brzdí vrstvu, která se pohybuje rychleji a naopak rychlejší vrstva zrychluje vrstvu pomalejší a to tím více, čím více se mění rychlost v příčném směru. U plynů je viskozita způsobena převážně přenosem hybnosti molekulárním pohybem, zatímco u kapalin jsou hlavní příčinnou mezimolekulární síly brzdící rozdíly v rychlosti molekul.

2.5.1 Newtonské a nenewtonovské kapaliny

Jednotkou dynamické viskozity je Pa·s a kinematické $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Běžné plyny a kapaliny se označují jako newtonovské tekutiny, pro které platí lineární Newtonův zákon viskozity, viz rovnice (9), kde τ je tečné napětí, η je viskozitní koeficient, ∂v je vzájemná rychlost pohybu smykových rovin vzdálených o ∂y . Jiné látky (např. roztoky polymerů) se podle tohoto zákona neřídí a ty označujeme jako nenewtonovské tekutiny. Tokem takovýchto látek, směsí se zabývá reologie [21], [22].

$$\tau = -\eta \frac{\partial v}{\partial y} \quad (9)$$

Nenewtonovské kapaliny časově závislé

- tixotropní (viskozita s časem klesá)
- reopexní (viskozita s časem roste)

Nenewtonovské kapaliny na čase nezávislé

- pseudoplastické – viskozita klesá se zvyšujícím se smykovým napětím
- dilatantní – viskozita roste se zvyšujícím se tečným napětím
- plastické – mají mez poddajnosti

Viskozita málo závisí na tlaku (především u kapalin je většinou tlak zanedbatelný vyjma tlaky zvláště vysoké), a pokud se jedná o směs, tak záleží na složení. Viskozita závisí na teplotě [23].

2.5.2 Měření viskozity

- **Kapilární viskozimetr:** měří se čas, za který proteče určitý objem kapilárou. Vhodné pro nepřiliš viskózní kapaliny. Obvykle se postupuje srovnávací metodou.
- **Höpplerův (kuličkový) viskozimetr:** měření je založeno na Stokesově vztahu pro pád koule ve viskózním prostředí. Měří se ve skleněné trubici, kde se odvaluje kulička v měřené kapalině (trubice je odkloněna od svislé polohy o 5 až 10°). Měří se doba, za kterou kulička urazí vzdálenost mezi dvěma ryskami. Tahle metoda se hodí pro měření viskozit velmi viskózních kapalin.

- **Rotační viskozimetr:** vhodné pro měření i nenewtonských kapalin. Je složen ze dvou soustředných válců, mezi nimi je úzká mezera, vyplněná měřenou kapalinou. Vnější válec se otáčí a otáčivý moment se přenáší na druhý válec díky vnitřnímu tření kapaliny. Měří se úhel pootočení válce od původní polohy, který je úměrný úhlové rychlosti vnějšího válce a viskozitě kapaliny [21], [22], [23].

2.6 Povrchové napětí kapalin

Nejvýznamnější měřitelnou veličinou, která charakterizuje povrch kapalin, je povrchové napětí. Povrchové napětí je ovlivňováno složením kapalné fáze, teplotou a v malé míře i tlakem, případně elektrickým nábojem fázového rozhraní a u velmi malých částic i jejich zakřivením. U roztoku se povrchové napětí čerstvě utvořeného povrchu (tzv. povrchové napětí dynamické) od rovnovážného povrchového napětí (tzv. statického) liší, neboť v důsledku adsorpce na fázovém rozhraní, která neprobíhá okamžitě, jsou složení nově vzniklého a rovnovážného povrchu různá. Povrchové napětí roztoků se mění s jejich koncentrací.

2.6.1 Směsi organických látek

Pro odhad povrchového napětí vícesložkových směsí buď z vlastností čistých složek nebo z minima experimentálních dat byly pro směsi organických látek navrženy různé aditivní empirické vztahy jako rovnice (10):

$$\gamma = \sum_i \gamma_i \cdot c_i \quad (10)$$

kde γ_i je povrchové napětí čisté látky i , c_i je koncentrace složky i v objemové fázi, vyjádřená molárním, hmotnostním nebo objemovým zlomkem.

2.6.2 Teplotní závislost povrchového napětí

Povrchové napětí s teplotou vždy klesá. Vzhledem k tomu, že při kritické teplotě mizí rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází, klesne povrchové napětí při této teplotě na nulu. Pro vystižení teplotní závislosti byla navržena řada rovnic.

Eötvös odvodil na základě analogie s plyny diferenciální rovnici (11):

$$\frac{d}{dT} \left[\gamma \cdot \left(V_m^{(l)} \right)^{\frac{2}{3}} \right] = -k \quad , \quad V_m^{(l)} = \frac{M}{\rho^{(l)}} \quad (11)$$

kde k je empirická konstanta, $V_m^{(l)}$ molární objem kapaliny, $\rho^{(l)}$ její hustota a M molární hmotnost (jestliže u kapaliny dochází k asociaci nebo disociaci, je nutno použít pro M střední molární hmotnost směsi) [24].

2.7 Příprava tenkých vrstev materiálovým tiskem

2.7.1 Materiálový tisk

Společným rysem klasických tiskových technologií i moderního digitálního tisku je opakovaná schopnost plošných vzorů, tedy selektivní nanášení barvy nebo inkoustu na požadované místo potiskovaného média. Jestli je možné nanášet barvu, bylo by i možné nanášet stejným způsobem i jiný materiál. Vznikl tedy materiálový tisk, který využívá klasických technologií tisku pro nanášení materiálů. Využívají se všechny klasické tiskové metody od sítotisku přes flexotisk k bezvodému ofsetu a hlubotisku a k inkjetovému tisku. Typickým rysem klasických tiskových technik v materiálovém tisku je vytváření především tenkých plošných struktur s případným opakovaným nanášením dalších vrstev [25].

2.7.2 Inkjetový tisk

Princip inkjetového tisku spočívá v kontrolovaném umístění mikrokapek inkoustu na substrát. Kontroluje se poloha umístění, počet umístěných kapek na jedno místo a případně i velikost kapek. Všechny prvky tištěné vrstvy se vytvářejí pomocí kapek. Velikost kapek, resp. její stopy na potiskovaném substrátu, určuje rozlišovací schopnost. Počet kapek umístěných za jednotku času společně s jejich velikostí určuje rychlost tisku. Existují dvě techniky. V prvním případě se kapky vytvářejí jen tehdy, když jsou potřebné – Drop on Demand (DOD) technika. V druhém případě se kapky vytvářejí neustále, ale jen část z nich se využije na vytvoření tištěné vrstvy – Continual Stream (CS) technika. V obou případech je zdrojem kapek dýza o průměru několik desítek mikrometrů. Při technice DOD se kapky vytvářejí tlakovým impulzem, vyvolaným buď tlakem bubliny, vytvořeným vypařením rozpouštědla zahřátým termoprvkem v dýze nebo tlakem piezoelektrického prvku. Tento způsob je výhodnější, protože klade menší požadavky na složení inkoustu [26].

2.7.3 Tiskárna Dimatix

DMP-2800 umožňuje ukládání kapalných materiálů na plochu 8 x 11 in, využívající piezoelektrickou inkoustovou kazetu. Tiskárna může vytvořit vzory v oblasti 200 x 300 mm a zpracovávat substráty do 25 mm tloušťky s nastavitelnou Z výškou. Teplota vakuové desky, která udržuje substrát na místě, může být nastavena až do 60 °C. V tiskárně je možné manipulovat s elektrickým impulzem vstupujícím do piezoelektrické tiskové hlavy pro optimalizaci charakteru kapek vytlačených tryskami (například kamerovým systémem sledujícím nanášené kapky).

Tiskárna dovoluje uživateli ji plnit vlastními roztoky. K minimalizaci odpadu má každá kazeta rezervoár o kapacitě 1,5 ml. Kazety lze snadno vyměnit. Každá kazeta má 16 trysek lineárně uspořádaných na prostoru 254 mikronů s určitou velikostí kapek [27].

2.8 Princip použitých analytických metod

2.8.1 Stanovení viskozity rotační reometrií

Rotační viskozimetry jsou založeny na měření torzní síly, kterou působí rotující kapalina na element zavěšený na torzním vlákně. Rotační viskozimetr sestává buď ze dvou soustředných válců, mezi nimiž je úzká mezera, vyplněná měřenou kapalinou nebo z kužele a desky.

Jeden z elementů se otáčí konstantní úhlovou rychlostí, vnitřním třením kapaliny je otáčivý moment přenášen na druhý element, který je zavěšený na torzním vlákně. Po ustavení rovnováhy se měří úhel pootočení elementu od původní polohy α , který je úměrný úhlové rychlosti ω a viskozitě kapaliny. Platí rovnice $\alpha = K \cdot \eta \cdot \omega$, kde K je konstanta daná rozměry přístroje [28].

Reometr AR-G2 (TA Instruments)

Reometr AR-G2 slouží k měření viskozit, tokových, dynamických, viskoelastických a mechanických vlastností materiálů. Díky širokému příslušenství lze charakterizovat kapalně nízkoviskózní vzorky, přes viskoelastické tekutiny, gely, až po suspenze, pasty, asfalty, polymerní taveniny apod. Měřit lze v rozmezí teplot $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Přístroj lze například využít ke zjištění viskoelastických dynamických vlastností a bodu gelace, určení stability a stárnutí vzorku, teplotních vlivů na mechanické vlastnosti materiálů, relaxace vzorku po definovaném zatížení [29].



Obrázek 11: Reometr AR-G2[29]

2.8.2 Odtrhávací metody měření povrchového napětí

Vhodně uzpůsobenými analytickými váhami, váhami torzními, nebo nejlépe elektrovahami je měřena síla, potřebná k odtržení tenkého prstence (metoda du Noüyho) nebo tenké destičky (Wilhelmyho metoda) od fázového rozhraní. Odtrhávací metody jsou rychlé, dobře použitelné

k měření jak povrchového tak mezifázového napětí kapalina-kapalina. Častěji než k absolutním měřením se používají jako metody srovnávací.

Du Noüyho metoda odtrhování prstence

Prstenec z tenkého, obvykle platinového drátu, musí být dobře smáčen kapalinou ($\theta = 0^\circ$). Pro povrchové (mezifázové) napětí platí rovnice (12):

$$\gamma = \frac{F}{4 \cdot \pi \cdot r_p} \cdot \Phi \quad (12)$$

kde F je síla potřebná k odtržení tenkého prstence od fázového rozhraní, r_p je poloměr prstence a Φ korekce na kapalinu, která ulpí na prstenci při odtržení od hladiny. Tento koeficient, uváděný ve speciálních tabulkách, je závislý na geometrii prstence [30].

Tenziometr KSV Sigma 701

Obecně KVS Sigma 700 tenziometr je počítačem kontrolovaný tenziometr. K základnímu vybavení přístroje se dají přidat i další součásti, např. pH-metr, teploměr. Tenziometr může měřit řadu vlastností kapalin jako:

- povrchové napětí
- mezipovrchové napětí
- kritická micelární koncentrace
- smáčivost práškových materiálů
- dynamický kontaktní úhel
- volná povrchová energie
- absorpce

Když se kapalina dotkne povrchu pevné látky, má tendenci vytvořit meniskus. Síla vynaložená meniskem se měří a analyzuje a tím se stanoví povrchové napětí. Použitím platinového Du Noüyho prstence umožňuje přesné měření těchto sil [31].



Obrázek 12: Tenziometr KSV Sigma 701[31]

2.8.3 Stanovení hustoty pyknometricky

Pyknometr je nádobka určená ke stanovování hustoty kapalin, případně malých tuhých nenasákavých tělísek.

Jeho funkce je založena na tom, že při úplném naplnění a uzavření zátkou s kapilárou pojme vždy stejný, snadno reprodukovatelný objem V kapaliny. Hustota ρ kapaliny se pak určuje z její hmotnosti m (určeno vážením) a objemu V .

Přesná reprodukovatelnost objemu kapaliny v pyknometru je dána dvěma faktory:

- Kapilára v zátku pyknometru je velmi úzká ve srovnání např. s hrdlem odměrné baňky. Tím dochází k zmírnění chyby v důsledku nepřesného odměřování v okolí vyznačené rysky. Čím je menší kapilára, tím je menší chyba objemu.
- Do odměrné baňky je kapalina doplňována po rysku, což je pracné a přesnost výsledku do značné míry závisí na zručnosti a trpělivosti experimentátora. Tento problém u pyknometru odpadá, neboť se plní nadbytečným množstvím kapaliny, přičemž kapalina přebývající nad požadovaný výsledný objem z pyknometru po uzavření prostě vyteče.

Stanovení hustoty kapaliny v pyknometru o známém objemu

- zváží se prázdný suchý pyknometr (hmotnost m_1).
- zváží se osušený pyknometr naplněný zkoumanou kapalinou (hmotnost m_2).
- výsledné hmotnosti se vloží do rovnice (13).

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (13)$$

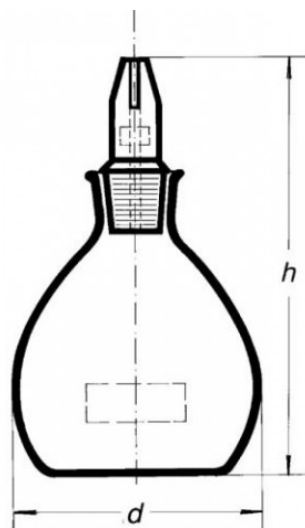
V je objem pyknometru napsaný na nádobce, ρ je hustota zkoumané kapaliny.

Stanovení hustoty kapaliny v pyknometru o neznámém objemu

- zváží se prázdný suchý pyknometr (hmotnost m_1).
- zváží se osušený pyknometr naplněný zkoumanou kapalinou (hmotnost m_2).
- zváží se osušený pyknometr propláchnutý a naplněný srovnávací kapalinou o známé hustotě (hmotnost m_3).
- výsledné hmotnosti se vloží do rovnice (14).

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \cdot \rho_s}{m_3 - m_1} \quad (14)$$

ρ_s je hustota srovnávací kapaliny, ρ je hustota zkoumané kapaliny [32].



Obrázek 13: Pyknometr[33]

2.8.4 Gelová permeační chromatografie

Gelová permeační chromatografie (GPC) je speciálním druhem kolonové kapalinové chromatografie.

Lze ji využít k mnoha typům analýz, především však nachází uplatnění při stanovení molárních hmotností, distribuce molárních hmotností, gyračních poloměrů a k analýze směsí oligomerních sloučenin u syntetických polymerů i biopolymerů.

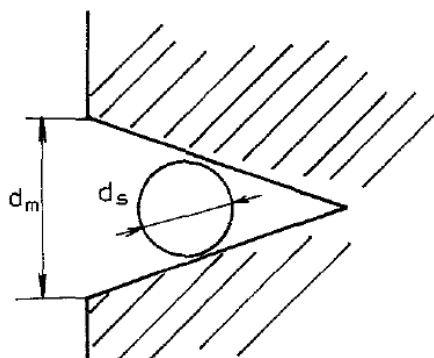
Na rozdíl od absorpční či rozdělovací chromatografie je separace u GPC závislá pouze na velikosti molekul analyzovaných látek a téměř vůbec nezávisí na jejich chemické povaze. Chemické vlastnosti separovaných látek určují pouze systém, v němž bude separace prováděna [34].

Tato chromatografická metoda dělí látky na základě takzvaného síťového efektu. Částice sorbentu obsahují póry o známé velikosti a tyto póry jsou zaplněny takzvanou stagnující mobilní fází, která se nepohybuje. Objem stagnující mobilní fáze v koloně odpovídá objemu pórů a značí se V_i . Při dělení vzorku využívají jeho nejmenší molekuly největší část stagnující mobilní fáze, větší molekuly využívají jen část pórů a všechny molekuly, jejichž průměr je větší než vstupní otvor pórů, vycházejí z kolony s elučním objemem odpovídajícím objemu mobilní fáze v prostoru mezi zrny sorbentu (intersticiální objem V_o). Poslední uvedený případ označujeme jako totální exkluzi. Eluční objem jakékoliv molekuly v gelové permeační chromatografii je dán rovnicí (15):

$$V_R = V_o + K_D \cdot V_i \quad (15)$$

kde K_D je formální obdoba distribuční konstanty, jejíž hodnota leží v intervalu 0 až 1. Pokud by hodnota K_D dosáhla vyšší hodnoty, znamená to, že v systému dochází k uplatnění dalších mechanismů, například k adsorpci. Rovnice (15) vyjadřuje eluční objem, ale neříká nic o tom, na čem závisí distribuční konstanta.

Nejjednodušším geometrickým modelem vycházejícím z fázové rovnováhy (rovnováha mezi koncentracemi složky v mobilní fázi a ve stagnující mobilní fázi) je Porathův model. Vychází z představy uniformity pórů kuželového tvaru, jak je vidět na obrázku 14.



Obrázek 14: Kuželový pór podle Poratha, d_m je maximální průměr póru, d_s je efektivní průměr molekuly [35]

Z této geometrické představy vychází vztah pro distribuční konstantu podle rovnice (16):

$$K_D = A \cdot \left(1 - \frac{d_s}{d_m}\right)^3 \quad (16)$$

kde A je konstanta úměrnosti, d_s je efektivní průměr molekuly separované složky, d_m je maximální průměr póru (základna kužele). Rovnovážný model, který navrhl de Vries, respektuje skutečně existující distribuci velikosti pórů podle rovnice (17):

$$V_R = V_o + \int_R^{\infty} \varphi(r) dr \quad (17)$$

kde $\varphi(r)dr$ je celkový objem pórů s poloměrem r , $r + dr$ a R je poloměr molekul separované složky.

Když vyjádříme distribuční konstantu pro pór o velikosti poloměru r a složku o efektivním poloměru R , dostaneme rovnici (18):

$$K_{D(R,r)} = \frac{c_i}{c_o} \quad (18)$$

kde c_i je koncentrace složky ve stagnující mobilní fázi, c_o je koncentrace složky v intersticiální mobilní fázi.

Formální rovnici pro eluční objem lze přepsat na rovnici (19):

$$V_R = V_o + \frac{c_i}{c_o} \cdot V_i \quad (19)$$

Současné představy předpokládají, že póry jsou poměrně nepravidelné a že rozhodujícím kritériem není objem pórů, ale dostupnost částí jednotlivých pórů a distribuce velikostí všech pórů v gelové matici. Rozhodujícím parametrem pro separaci složek pomocí gelové permeační chromatografie je hydrodynamický průměr molekuly, průměr koule, kterou opíše molekula při volné rotaci [35].

SEC-MALS-dVI-dRI systém

Systém pro studium makromolekul. Kombinace od výrobců Agilent Technologies a Wyatt Technology.

- **Chromatografická část (Agilent Technologies):** tvořená izokratickou pumpou, degasserem, autosamplerem, kolonou a detektorem UV-VIS [36].
- **Detektory (Wyatt Technology):** DAWN HELEOS II: víceúhlový rozptyl světla (MALS), VISCOSTAR II: diferenční viskozimetr (dVI), OPTILAB T-REX: diferenční refraktometr (dRI) [37].

2.8.5 Termická analýza, TGA a DTG

Termín termická analýza zahrnuje obecně experimentální metody, při nichž jsou analyzovány změny složení a vlastností studovaného systému při tepelném zatížení. Studovanými systémy jsou různé látky popř. jejich směsi (nejčastěji pevné, např. minerály, horniny apod.).

Metodami termické analýzy jsou sledovány změny jejich složení popř. změny jejich vlastností. V průběhu tepelného zatížení vzorku dochází k vyvolání nebo změně intenzity procesu např. chemické reakce, rozkladu, dehydratace, fázové přeměně, které mohou být doprovázeny změnou hmotnosti, objemu, uvolňováním nebo spotřebováním energie, změnou vodivosti atd.

Většina metod termické analýzy sleduje příslušné vlastnosti systému (hmotnost, energii, rozměr, vodivost apod.) jako dynamickou funkci teploty. Základním jevem důležitým pro tyto metody je změna entalpie (ΔH). Každou fyzikální a chemickou změnu lze charakterizovat změnou Gibbsovy volné energie (ΔG), která je dána rovnicí (20):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (20)$$

kde ΔH je změna entalpie, T je absolutní teplota a ΔS je změna entropie během děje.

Každý systém se snaží dosáhnout takového stavu, kterému odpovídá nižší hodnota Gibbsovy volné energie. Jako příklad lze uvést modifikační přeměnu látky z jedné krystalické formy do druhé, která má za dané teploty nižší hodnotu Gibbsovy volné energie a je tedy stabilnější. K vytvoření krystalické struktury nebo jiného stavu s nižší hodnotou volné entalpie může dojít při ohřevu i přes jednotlivé mezistupně [38].

Nejjednodušší metodou termické analýzy je termogravimetrická analýza (TGA). Jedná se o metodu, v níž je vzorek vystaven tepelnému namáhání, a na citlivých mikrováhách je

sledována změna jeho hmotnosti. Také atmosféra, ve které měření probíhá, je volitelná. Volíme buďto prostředí inertní, například dusík nebo argon, nebo oxidační, zde je nejjednodušší použít vzduch [39].

TGA se používá pro kvalitativní (identifikace děje) i kvantitativní hodnocení (odečtení velikosti příslušných změn), např. ke sledování sušení, dehydroxylace, tepelného rozkladu, tepelné oxidace, reakce v pevné fázi, reakce pevné a plynné fáze (oxidace, redukce, koroze), katalýzy, studiu reakční kinetiky a reakčních mechanismů, identifikaci sloučenin popř. studiu nových sloučenin, stanovení čistoty chemických sloučenin. Odvozenou metodou je derivační termogravimetrie (DTG), kde výsledná křivka uvádí rychlost hmotnostní změny na teplotě. Ta se používá, pokud změny hmotnosti neposkytují zřetelnou změnu, je vhodná k odlišení těsně po sobě jdoucích efektů [38].

Základním principem je měření změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování. Změny hmotnosti se vyjadřují v závislosti na teplotě $m = f(T)$ resp. čase $m = f(t)$ termogravimetrickými křivkami.

Změny hmotností látek při jejich zahřívání můžeme vyjádřit rovnicí (21):

$$m_{AB}(s) = m_A(s) + m_B(g) \quad (21)$$

při zahřívání totiž dochází k uvolňování plynné složky, což zapříčiňuje i snížení hmotnosti zkoumané látky.

Může také docházet k opačným jevům, kdy látka při zahřívání reaguje s plynem a zvýší svoji hmotnost. Změny hmotnosti vystihuje rovnice (22):

$$m_B(s) + m_B(g) = m_{AB}(s) \quad (22)$$

TGA křivky podávají informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu.

Na osu x se vynáší čas, popř. teplota a na osu y hmotnost. TGA křivka ve svém průběhu obsahuje zlomy a úseky vodorovné s osou x, tzv. prodlevy. Prodlevy jsou úseky, kdy ještě nedošlo k žádné změně hmotnosti vzorku. Zlomy naopak naznačují, že se analyzovaný vzorek začíná rozkládat (mění svoji hmotnost). Po dosažení určité teploty nastává další prodleva. Jednotlivé zlomy představují úbytky nebo nárůstky hmotnosti [40].

2.8.6 XRD

Rentgenové záření je záření o energii od 100 eV do 10 MeV, kdy rozsah vlnových délek je 10 až 10^{-3} nm.

Interakce rentgenového záření s hmotou vyvolává řadu procesů, které lze zhruba rozdělit do tří hlavních skupin:

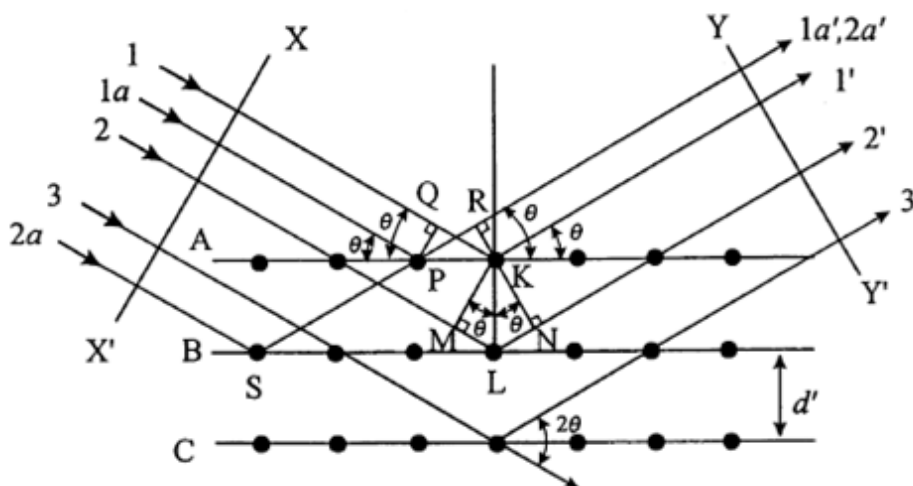
1. Procesy, při nichž jsou změny hybností fotonů rentgenového záření doprovázeny snížením jejich energie: tzv. Comptonův jev, vyvolaný rozptylem fotonů na volných elektronech.

2. Pohlcení fotonu atomem, kdy energie fotonu je předána elektronu v hluboké slupce atomového obalu. Elektron se uvolní a tím se zvětší počet volných elektronů v látce. Na uvolněné místo přejde elektron z vyšší slupky a jeho přebytek energie se uvolní ve formě fotonu rentgenového záření.
3. Pružný rozptyl, kdy energie a vlnová délka rozptýlených fotonů je stejná jako dopadající. Dopadající fotony rozkmitají elektrony ve vnějších slupkách atomů a ty se stávají zdrojem elektromagnetického záření, které má stejnou vlnovou délku jako dopadající záření (Thomsonův rozptyl na volném elektronu).

Pro difrakci je podstatný poslední z výše uvedených procesů: tzv. pružný rozptyl (to znamená, že vlnové délky dopadajícího a rozptýleného záření jsou stejné) a z jeho povahy vyplývá, že je to záležitost elektronů vnějších slupek. Braggova rovnice (23) vyjadřuje obecné pravidlo pro interferenci dvou paprsků, totiž že jejich dráhový rozdíl musí být celočíselným násobkem vlnové délky:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (23)$$

kde d je mezirovinná vzdálenost sousedních atomových rovin, λ je vlnová délka dopadajícího a difraktovaného záření, θ je difrakční úhel (úhel mezi difraktovaným svazkem a atomovou rovinou) a n je řád reflexe. Úhel mezi dopadajícím a difraktovaným svazkem je 2θ .



Obrázek 15: Ilustrace Braggovy difrakční podmínky[41]

Parametry základní stavební jednotky krystalové struktury – jednotkové buňky v jednotlivých krystalových soustavách jsou v tabulce 1. Existuje 8 základních prvků symetrie, slučitelných s translační periodicitou krystalů, a to: střed symetrie i , rovina symetrie m , rotační osy $1, 2, 3, 4, 6$ a 4-četná inverzní osa. V seznamu rotačních os chybí pětičetná, protože není slučitelná s translační symetrií krystalové struktury. Pro vysvětlení poslouží analogie s nemožností dláždit rovinné plochy pomocí pětiúhelníkových dlaždic. Ze stejného důvodu nelze tyto základní prvky symetrie libovolně kombinovat a existuje pouze 32 dovolených kombinací slučitelných s translační periodicitou a ty tvoří 32 krystalových

bodových grup. Operace symetrie, těchto bodových grup ponechávají v prostoru nejméně jeden pevný bod.

Tabulka 1: Parametry jednotkové buňky v různých krystalových soustavách [42]

Krystalová soustava	Jednotkové buňky
triklinická	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklinická	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
ortorombická	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonální	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
kubická	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonální	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Pokud budeme základní prvky symetrie kombinovat s translacemi, dostaneme složené prvky symetrie – skluzové roviny a šroubové osy. Tyto složené operace symetrie neponechávají žádný pevný bod v prostoru a tvoří prostorové grupy. Dovolných kombinací všech těchto prvků symetrie je 230, existuje tedy 230 prostorových grup. Každou krystalovou strukturu lze tedy zařadit do jedné ze sedmi krystalových soustav, jedné z 32 bodových grup a jedné z 230 prostorových grup.

Rozptyl na atomu – atomový rozptylový faktor

Atomový rozptylový faktor f_a definujeme jako poměr amplitudy rozptýlené jedním atomem E_a a amplitudy rozptýlené jedním izolovaným elektronem E_e . Je to tedy amplituda rozptýlená jedním atomem vyjádřená v jednotkách elektronů:

$$f_a = \frac{E_a}{E_e} \quad (24)$$

Při výpočtu amplitudy rozptýlené atomem je nutné sčítat příspěvky od jednotlivých elektronů s příslušnou fází, resp. integrovat přes objem atomu.

Pro uživatele rentgenové difrakce je podstatný fakt, že atomové rozptylové faktory jsou pro jednotlivé prvky tabelovány. Pro interpretaci difraktogramů je užitečné si uvědomit, že atomové rozptylové faktory jsou úhlově závislé, s rostoucím difrakčním úhlem jejich hodnota klesá. Z podstaty difrakce také plyne, že atomové rozptylové faktory jsou silně závislé na počtu elektronů v atomu, tedy na atomovém čísle.

Měřením difrakčních úhlů pro jednotlivé reflexe hkl lze z Braggovy rovnice získat sérii mezirovinových vzdáleností d_{hkl} . Pomocí základních krystalografických vztahů, platných v jednotlivých krystalových soustavách mezi mezirovinovými vzdálenostmi d_{hkl} a parametry jednotkové buňky, lze získat mřížové parametry a, b, c , a α, β, γ . Určení metriky a bodové symetrie krystalové mříže je záležitostí analýzy poloh difraktovaných svazků v prostoru z měření difrakčních úhlů. Pro určení prostorové grupy je nutné analyzovat vyhasínací podmínky, které ukazují na přítomnost složených prvků symetrie, jako jsou skluzové roviny symetrie a šroubové osy, které způsobují systematické vyhasínání určitých typů reflexí hkl [41], [42].

2.8.7 Voltamperometrická měření

Imobilizace polovodičových fotokatalyzátorů na vodivých substrátech v elektrolytech umožňuje snadné měření veličin jako je fotopotenciál, fotoproud a temnostní proud jako funkce vnějšího potenciálu.

U polovodičů n -typu vzniká ve spojení s elektrolytem gradient elektrochemického potenciálu tak, že jsou díry taženy na rozhraní. Použitím vnějšího potenciálu lze tento gradient zvýšit do takové míry, že zajistí úplné oddělení všech nosičů náboje (dojde k vyčerpání), protože většina majoritních nosičů náboje jsou elektrony uvnitř objemu polovodiče. To se projevuje tak, že při určitém potenciálu se přestává pod osvětlením proud zvyšovat a je tedy omezen množstvím fotonů, které dopadají a jsou absorbované polovodičem. S nižším vnějším potenciálem se snižuje fotoproud, protože se spíše uplatňuje rekombinace nosičů náboje [43].

2.8.8 Infračervená spektroskopie, FT-IR

Infračervená spektroskopie patří do skupiny nedestruktivních analytických metod, přesto poskytuje informaci o složení vzorku. Získané hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb a také s molekulovou geometrií a hmotnostmi jader, tedy s molekulovou strukturou.

Podstatou infračervené spektroskopie je interakce infračerveného záření se studovanou hmotou. Infračerveným zářením rozumíme elektromagnetické záření v rozsahu vlnočtů $12\,500$ až 20 cm^{-1} a vlnových délek 800 nm až $0,5\text{ mm}$. Podle konvence infračervenou spektroskopií dělíme podle vlnových délek záření na dalekou, střední a blízkou. Pro identifikaci a určování chemické struktury má největší význam střední infračervená oblast ($4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$).

Energie fotonů infračerveného záření nepostačuje pro excitaci elektronů v molekulových orbitalech, ale je dostatečná ke změně vibračního stavu či rotačního stavu molekuly. Uvědomíme-li si, že molekuly jsou tvořeny atomy, které nejsou spojeny rigidními vazbami, ale tyto vazby vykazují určitou pružnost, máme před sebou systém atomů, které mohou různými způsoby vibrovat.

Amplitudy výchylek jednotlivých atomů molekuly jsou pro jednotlivé vibrace různé, často můžeme vibrační pohyb molekuly při vibraci lokalizovat na určitou funkční skupinu nebo vazbu. Takové vibrace skupiny nebo vazby jsou pak ovlivňovány pouze v malé míře

ostatními atomy v molekule. Proto se poloha absorpčních pásů a jejich intenzita, kterými se funkční skupina projeví v infračerveném spektru, příliš neliší podle toho, je-li tato funkční skupina vázána v různých molekulách. Tato skutečnost umožnila na základě empirických zkušeností sestavit tabulky vlnočtů charakteristických vibrací důležitých skupin a vazeb. Tyto tabulky se používají pro identifikační účely.

Při interakci infračerveného záření s molekulou bude absorbováno či emitováno pouze záření, jehož energie bude odpovídat rozdílu mezi jednotlivými vibračními hladinami příslušného oscilátoru. Pokud aktuální frekvence zdroje odpovídá určitému energetickému rozdílu hladin, dojde k absorpci a v infračerveném spektru se objeví absorpční pás. Infračervený spektrometr tak umožňuje měřit optické vlastnosti vzorků v závislosti na vlnočtu (případně vlnové délce nebo frekvenci). Infračervené spektrum látky představuje závislost propustnosti (transmitance) T , absorbance A , příp. reflektance R na vlnočtu či na vlnové délce.

Interferometrický spektrometr

Zdrojem záření v interferometrických spektrometrech je keramická tyčinka, která při zahřátí emituje spojitě záření v infračervené oblasti. Přístroj obsahuje interferometr pracující nejčastěji na principu Michelsonova interferometru, jehož hlavními součástmi jsou dělič paprsků, pohyblivé a pevné zrcadlo. Každý zaznamenaný interferogram obsahuje veškeré spektrální informace. Z jednoho pohybu pohyblivého zrcadla je získán jeden interferogram, který se Fourierovou transformací převádí z časové škály do frekvenční nebo vlnočtové na spektrum odpovídající jednomu skenu [44].

Tabulka 2: Vybrané charakteristické pásy infračerveného spektra [44]

Vlnočet	Intenzita	Přiřazení	Funkční skupina
3760-3580	w-m	$\nu_{as}(H_2O)$	H_2O v rozpouštědle
3670-3580	v	$\nu(OH)$	$-OH$
3650-3500	v	$\nu(OH)$	$C=N-OH$
3620-3520	s	$\nu_{as}(H_2O)$	H_2O v rozpouštědle
⁺ 3600-3100	s,br	$\nu(OH)$	H_2O , krystalová voda
3590-3400	v,br	$\nu(OH)$	$-OH$, intramol. H -vazba vlnočet koncentračně nezávislý
3550-3500	w-m	$\nu(OH)$	$-COOH$, monomer
3550-3330	m-w	$\nu_{as}(NH_2)$	$-NH_2$, vliv asociace menší než u $-OH$
3550-3230	m-s	$\nu(OH)$	$-OH$, dimerní a polymerní intermol. H -vazba vlnočet koncentračně nezávislý
3550-3200	w-m	$2x \nu(C=O)$	$>C=O$, 1. svrchní tón
3340-3300	m	$\nu(CH)$	$C\equiv C-H$
⁺ 3300-2500	m,br	$\nu(OH)+$ komb. p.	$-COOH$, charakteristická skupina pásů 2500-2700
⁺ 3300-3130	v	$\nu(OH)$	$C=N-OH$
⁺ 3220-3180	m-s	$\nu_s(NH_2)$	$-CONH_2$
3200-2500	v,br	$\nu(OH)$	$-OH$, intramol. chelatační H -vazba

3095-3075	m	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	$>\text{C}=\text{CH}_2$
3080-3010	m	$\nu(\text{CH})+$ komb. p.	Ar, několik pásů, počet klesá s růstem substituce jádra
3050-2995	m	$\nu(\text{CH})$	$=\text{CH}-$
2995-2950	s	$\nu_{as}(\text{CH}_3)^{(1)}$	$-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\underline{\text{CH}_3}$
2955-2915	m	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	$-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}$
2895-2840	m-s	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\underline{\text{CH}_3}$
2890-2880	w	$\nu(\text{CH})$	$-\text{C}-\text{H}$
2880-2835	m	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$-\text{CH}_2-$, $-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-$
2830-2810	w-m	$\nu(\text{CH})$	$-\text{CHO}$
2745-2650	w	$\nu(\text{CH})$ svrchní tón	$-\text{CHO}$, obvykle 2720

Tabulka 3: Vybrané charakteristické pásy FT-IR spektra pro skupiny vázané na křemíku [20]

Vlnočet	Funkční skupina
3750	izolovaný povrchový Si-OH
3200-3650	H- vázané v Si-OH v řetězci (Si-OH valenční)

Použité zkratky

- Intenzita: s - silná, m - střední, w - slabá, v - proměnná, br - široký pás.
- Popis vibračních kmitů:
 - ν - valenční
 - δ - deformační
 - γ - mimorovinná
 - ω - kývavý
 - ρ - kolébavý
 - as - asymetrický
 - s - symetrický
 - d - degenerovaný
 - komb. p. - kombinační pásy
 - R - alkyl
 - Ar - aryl

Nicolet iS5

FT-IR spektrometr Nicolet iS5 je malý, snadno obsluhovatelný, infračervený spektrometr, který snadno zpřístupňuje FT-IR spektroskopii. Využívá k práci program Omnic 9. FT-IR a Raman software umožňuje současné měření a zpracovávání spekter, jejich editování, modifikaci zobrazení, analyzování. Zároveň diagnostikuje aktuální stav spektrometru a umožňuje provádět jeho validace a kvalifikace [45].



Obrázek 16: Nicolet iS5[45]

3 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je shromáždit dostatek informací o organokřemičitých pojivech v systému s oxidem titaničitým pro fotokatalyticky aktivní povrchy a převést znalosti na vlastní experimenty.

S využitím bližších znalostí o dané problematice se přistoupilo k samotné realizaci systému $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Dalším cílem je tedy syntéza takového organokřemičitého pojiva, které by bylo vhodné pro tvorbu kompozic s TiO_2 pro materiálový tisk. Syntéza vychází z článku francouzských vědců zabývajících se právě takovým pojivem [15]. Po přípravě pojiva následuje studium fyzikálně-chemických vlastností, jako jsou viskozita, povrchové napětí, hustota, velikost částic v roztoku.

Dalším krokem je zjistit, jakým způsobem se mění pojivo po vysušení rozpouštědla a následným zahříváním. K tomu nám poslouží metody TGA a XRD, které sledují změny během termálních úprav pojiva.

Posledním krokem je využití pojiva v samotné přípravě fotokatalytických vrstev s TiO_2 . Pro nanášení kompozic na substrát je zvolen materiálový tisk.

Jedna z důležitých částí je úprava vrstev pomocí UV záření nebo plazmy, které by mohli zlepšit fotokatalytické vlastnosti vrstev bez nutnosti termálních úprav za vysokých teplot.

Ošetřené vrstvy jsou následně proměřeny pomocí FT-IR a charakterizovány jejich voltamperometrické vlastnosti, které mají jednak pomoci pozorovat změny při ošetřování vrstev jinak než termálně a pak mají sledovat změny ve fotokatalytické účinnosti v závislosti na typu a délce ošetřování.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Příprava organokřemičitého pojiva

4.1.1 Použité chemikálie

- destilovaná voda
- methyltriethoxysilan (MTEOS): abcr GmbH & Co. KG, 98%
- kyselina chlorovodíková: Penta, 35%
- absolutní ethanol: Penta, obsah min 99,8%
- diethylether: Penta, nestabilizovaný, obsah 99,7%

4.1.2 Vybavení

- aparatura reakční a destilační: magnetické míchadlo s ohřevem, kulatá baňka se zábrusem, přímý chladič, olejová lázeň, teploměry, odměrný válec
- pH-metr
- vakuová odparka

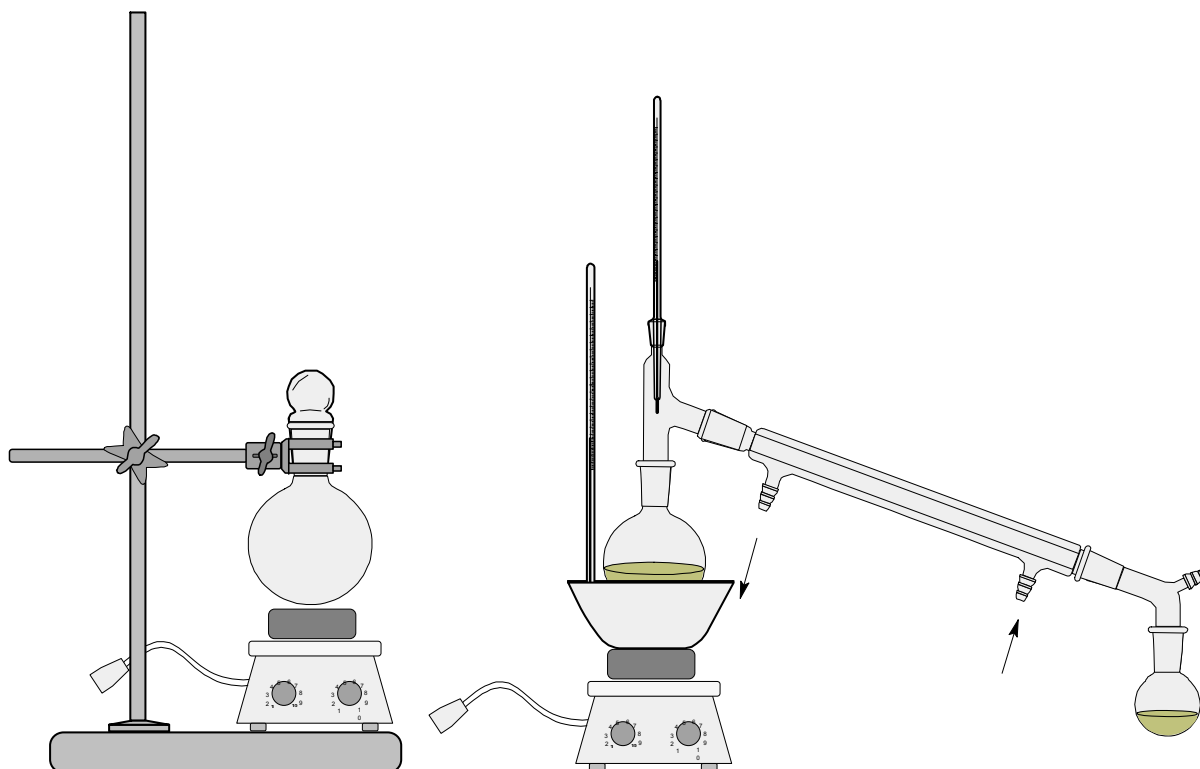
4.1.3 Příprava okyselené vody

Před samotnou syntézou bylo nutné připravit okyselenou vodu pomocí HCl na pH v rozmezí 3-3,5. Pro měření bylo použito pH-metru se skleněnou elektrodou, kde byla srovnávací argentchloridová elektroda. Před každým měřením pH byl pH-metr kalibrován.

4.1.4 Postup syntézy organokřemičitého kondenzátu (SiBi)

- 37 ml H₂O bylo dáno chladit do ledničky.
- 70 ml H₂O okyselené HCl na pH v rozmezí 3-3,5 bylo silně mícháno v reaktorové baňce.
- Do míchané okyselené H₂O bylo nalito 60 ml MTEOS. Reaktor byl uzavřen, vznikl ethanol a docházelo k hydrolyze. S mícháním bylo pokračováno do vytvoření čírého roztoku.
- Destilace: čirý roztok byl destilován v olejové lázni, která nepřesáhla teplotu 135 °C. Byl odpařován ethanol. Mezi 40 až 50 ml oddestilovaného ethanolu došlo k mléčnému zákalu roztoku.
- Jakmile byl roztok mléčně zakalený, bylo přilito 37 ml studené vody z ledničky a zahřívání bylo ukončeno. Vše bylo stále dobře mícháno. Všechny horké části aparatury byly odstraněny.
- Roztok byl chlazen na pokojovou teplotu.
- Extrakce organokřemičitého pojiva: do roztoku bylo nalito 90 ml diethyletheru. Roztok byl silně míchán asi 2 minuty. Vodní fáze byla odstraněna.
- Velká část diethyletheru byla odpařena na odparce při 50 °C. Po zavedení vakua došlo ke zpěnění a roztok byl zahuštěn tak, že připomínal svou viskozitou med.

- Vzniklý produkt byl rozpuštěn pomocí ultrazvuku v 50 ml absolutního ethanolu.
- Organokřemičité pojivo bylo skladováno v mrazáku.



Obrázek 17: Aparatury pro míchání a destilaci

4.1.5 Stanovení množství organokřemičitého kondenzátu v roztoku

- Na zváženou Petriho misku byla nakápnuta kapka výsledného roztoku pojiva a bylo provedeno zvážení Petriho misky s kapkou roztoku.
- Sušení roztoku probíhalo 3 h při 120 °C.
- Sušina s Petriho miskou byla zvážena.
- Byl vypočítán hmotnostní zlomek organokřemičitého pojiva v roztoku.

4.1.6 Příprava optimální koncentrace organokřemičitého kondenzátu

Pro další měření a přípravu kompozicí pro tisk byly připraveny optimální hmotnostní koncentrace pojiva. Syntetizované pojivo mělo po rozpuštění v absolutním ethanolu koncentraci kolem 24 % a pro tisk je vyžadována koncentrace 20 %. Bylo tedy naředěno dalším množstvím absolutního ethanolu.

Základní charakteristiky vyžadovaly škálu koncentrací. Byla připravena koncentrační řada 10, 20, 30, 40, 50% roztoku pojiva v absolutním ethanolu. Původní pojivo bylo na vakuové odparce znova zahuštěno a následně byly připraveny roztoky o příslušných koncentracích.

4.2 Viskozita roztoků organokřemičitého kondenzátu

Pro měření viskozity byla použita připravená koncentrační řada pojiva 10, 20, 30, 40, 50%. Měření probíhalo na rotačním reometru AR-G2 se senzorem válec ve válci při teplotě 25 °C.

Z důvodu velkých aglomerátů bylo nutné 30, 40, 50% vzorky filtrovat pomocí 5 µm stříkačkového filtru. Rozsah smykových rychlostí byl zvolen 1-1000 s⁻¹.

4.3 Povrchové napětí roztoků organokřemičitého kondenzátu

Pro měření povrchového napětí roztoku SiBi byla použita připravená koncentrační řada pojiva 10, 20, 30, 40, 50%. Byla použita odtrhávací du Noüyho metoda s platinovým kroužkem. Měření probíhalo při pokojové teplotě. Každý roztok byl proměřen několikrát opakovaným nořením a vytahováním kroužku s frekvencí jedno vytažení za 26 s. Výsledky byly zprůměrovány a byla spočítána směrodatná odchylka.

4.4 Hustota roztoků organokřemičitého kondenzátu

Protože se organokřemičitý kondenzát špatně čistí, byl zvolen postup měření hustoty bez použití pyknometru. Pipetou bylo odebíráno 0,5 ml roztoku, který byl následně vážen. Tento postup byl opakován desetkrát a hodnoty byly zprůměrovány a byla vyhodnocena směrodatná odchylka. Hustota byla stanovena za pokojové teploty.

4.5 GPC

Byl použit SEC-MALS-dVI-dRI systém. Měření probíhalo v mobilní fázi absolutního ethanolu, použitý průtok mobilní fáze v systému 0,6 ml·min⁻¹. Doba analýzy jednoho vzorku byla 60 minut. Byl použit inkrement indexu lomu 0,11 ml·g⁻¹. Dávkovaný objem nástřiku vzorku do systému byl 50-100 µl. 10% zásobní roztok byl zředěn absolutním ethanolem (rozsah ředění 1:10; 1:4 a 1:1). Vzorky byly před měřením vždy přefiltrovány přes stříkačkový filtr 0,45 µm.

4.6 XRD

Byla zvolena rentgenová prášková difraktometrie. Byl připraven prášek SiBi tak, že roztok organokřemičitého kondenzátu byl sušen v sušárně při 100 °C. Během sušení byl roztok občas míchán a s postupným houstnutím byl rozmělnčován na menší částice. Sušina byla rozmělněna na co nejjemnější prášek pomocí třecí misky s tloučkem. Aby se mohla porovnat změna ve struktuře SiBi a případně vzniklého SiO₂, byl jeden vzorek ponechán jen usušený, druhý byl vypálen v peci při 450 °C po dobu půl hodiny a třetí byl vypálený při 1100 °C. Samotné měření probíhalo s měděnou anodou. Počáteční úhel měření byl 5° a konečný 90° s krokem 0,0131°

4.7 TGA, DTG

Byl připraven prášek SiBi tak, že byl roztok sušen v sušárně při 100 °C. Během sušení byl roztok občas míchán a s postupným houstnutím byl rozmělnován na menší částice. Sušina byla rozmělněna na co nejjemnější prášek pomocí třecí misky s tloučkem. Připravený vzorek byl proměřen pomocí TGA a DTG až do 1300 °C ve vzduchu.

4.8 Tisk vrstev oxidu titaničitého s organokřemičitým pojivem a jejich ošetření

Tisk proběhl na tiskárně Dimatix (DMP-2800). Tisková hlava byla nastavená na vytočení hlavy o 9,1° s roztečí mezi dvěma tištěnými linkami 30 µm. Byly tištěny dvě kompozice a to E38-9AD-6H a E38-10AD-6H.

Kompozice	TiO ₂ (20% P25 v dawanolu)	SiBi (20% v ethanolu)	Hexanol
E38-9AD	4 ml	4 ml	20 ml
E38-10AD	6 ml	2 ml	20 ml

Množství TiO₂ a SiBi je ve hmotnostních procentech. Obě kompozice byly mlety pomocí skleněných kuliček na třepače po dobu 6 hodin.

Jako substrát byly zvoleny jednak sklíčka s vrstvou FTO a jednak obyčejná mikroskopická podložní sklíčka.

Na sklo s FTO vrstvou byla tištěna kompozice E38-10AD-6H. Byly natištěny tři vrstvy a vzorky nesou označení E38-10AD-6H-3L. Plocha tisku byla kruhová o průměru 0,5 cm. Sklíčka byla před tiskem čištěna ethanolem v ultrazvuku.

Mikroskopická sklíčka špatně smáčela, proto byla ošetřena vrstvičkou isobutanolu. Sklíčko bylo po čištění ethanolem v ultrazvuku ponořeno do isobutanolu a následně sušeno proudem vzduchu. Tisk probíhal mnohem lépe a nedocházelo tak k páskování. Na mikroskopická sklíčka byla tištěna kompozice E38-9AD-6H po třech vrstvách. Vzorky nesou označení E38-9AD-6H-3L. Plošná velikost tisku byla 1x1 cm. Po natisknutí byla sušena při teplotě 200 °C, aby došlo k úplnému odstranění isobutanolu.

Oba typy vzorků byly následně ošetřovány UV zářením nebo plazmou. Vzorky s označení E38-10AD-6H-3L byly charakterizovány voltamperometricky, vzorky E38-9AD-6H-3L byly měřeny pomocí FT-IR.

Typ plazmy byl difuzní koplanární povrchový bariérový výboj (DCSBD). Plazma okolního vzduchu v atmosférickém tlaku byla generována povrchovým dielektrickým bariérovým výbojem s koplanární konfigurací elektrod. Elektrody bývají napájeny vysokonapětovým střídavým proudem, obvykle při frekvencích mezi 10 a 500 kHz. Byl použit RPS400 – Roplass plazma system 400 W [46].



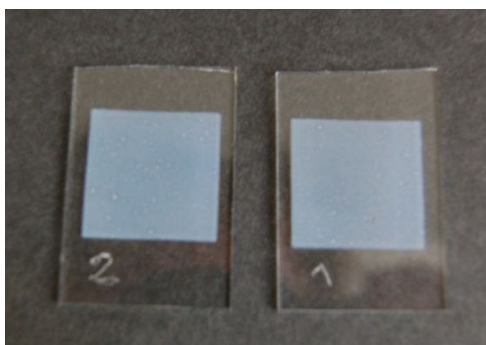
Obrázek 18: Uspořádání DCSBD [46]

4.9 FT-IR

Vzorky E38-9AD-6H-3L byly použity pro měření pomocí FT-IR. Opět byly dvě sady vzorků. Jedna sada byla ošetřena plazmou po dobu 0, 2, 4, 8, 16, 32 a 64 s. Druhá sada byla ozařována pod 0,5 cm destilované vody UV lampou Sylvania, rtuťová, 125 W. Intenzita záření byla nastavena a držena na $9 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, k ustálení na této hodnotě došlo po několika desítkách minut. Jeden vzorek byl postupně ozařován a průběžně bylo měřeno spektrum na FT-IR. Doba ozařování byla 0, 15, 3, 60, 90, 150 a 210 min.

Měření bylo provedeno na přístroji Nicolet iS5 s využitím programu Omnic. Jako background sloužilo prázdné sklíčko.

Protože samotné sklíčko pohlcuje velkou část infračerveného záření, byla použita kompozice E38-9AD-6H, kde je více SiBi, aby se zvýšila odezva při měření.



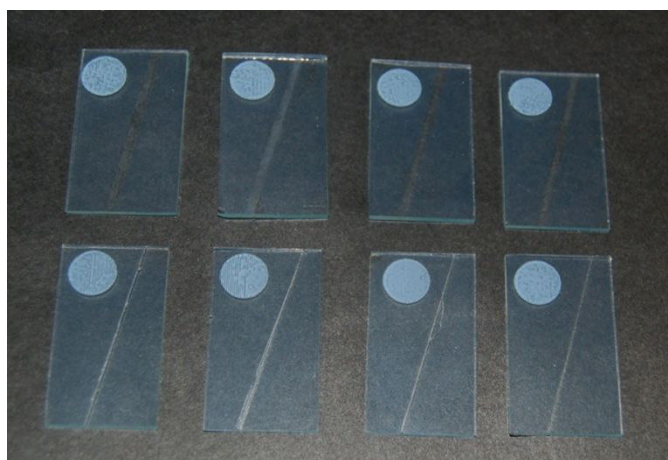
Obrázek 19: Vzorky E38-9AD-6H-3L

4.10 Voltamperometrická charakteristika

Vzorky E38-10AD-6H-3L byly použity pro voltamperometrickou charakteristiku, protože obsahovaly větší podíl TiO_2 a tedy by měly vykazovat vyšší hodnoty fotoproudů.

Jako substrát bylo zvoleno sklo potažené FTO vrstvou, protože FTO je vodivá vrstva, která je zároveň průhledná. Na jednom sklíčku se nachází zároveň dvě elektrody, které jsou

odděleny pruhem bez této vrstvy, který tvoří nevodivý přechod mezi anodou a katodou. Na anodu jsou natištěny tři kruhové vrstvy kompozice E38-10AD-6H a katoda je ponechána beze změny.



Obrázek 20: Vzorky E38-10AD-6H-3L

Skličko s vytištěnou vrstvou bylo ozařováno pod 0,5 cm destilované vody UV lampou Sylvania, rtuťová, 125 W. Intenzita záření byla nastavena a držena na $9 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, k ustálení na této hodnotě došlo po několika desítkách minut. Jeden vzorek byl postupně ozařován a průběžně byla měřena jeho voltamperometrická charakteristika. Doba ozařování byla 0, 15, 30, 60, 90, 120 min.

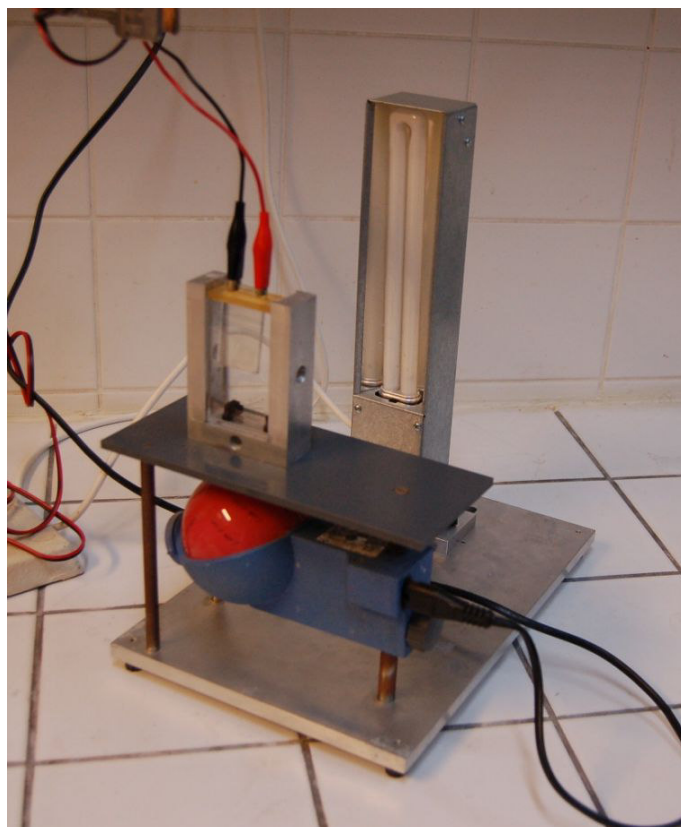
Další vzorky byly podrobeny ošetření pomocí plazmy. Celkem 7 vzorků, kdy každý byl plazmě vystaven po jinou dobu: 0, 2, 4, 8, 16, 32 s a později byl zařazen ještě vzorek ošetřený po dobu 64 s.

Na samotné voltamperometrické měření byla sestavena aparatura sestávající ze stojanu, UV zářivky Sylvania BL 350 11 W, magnetického míchadla, krokosvorky s dráty, které představovaly kladný a záporný pól, laboratorní zdroj UNI-T UTP3701 a počítač s programem VaChar 2016.

UV zářivka se zapnula půl hodiny před měřením, aby se ustálilo spektrum emitovaného záření a intenzita záření byla udržována na $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Jako elektrolyt byla zvolena 0,1 M kyselina chloristá, která byla nalita do křemenné kyvety a byla neustále míchána. Do roztoku elektrolytu bylo vloženo příslušné skličko, kde byla elektroda s tištěnou vrstvou zapojena na kladný pól a nepotištěná elektroda zapojena na záporný.

Během měření bylo na systém aplikováno napětí od $-0,5$ do 2 V . Krok změny napětí byl nastaven na 100 mV . Měření probíhalo v cyklech, nejdříve od $-0,5$ do 2 V a pak zpět. Měřil se generovaný fotoproud za osvětlení UV zářením a za tmy.



Obrázek 21: Aparatura pro měření voltamperometrické charakteristiky

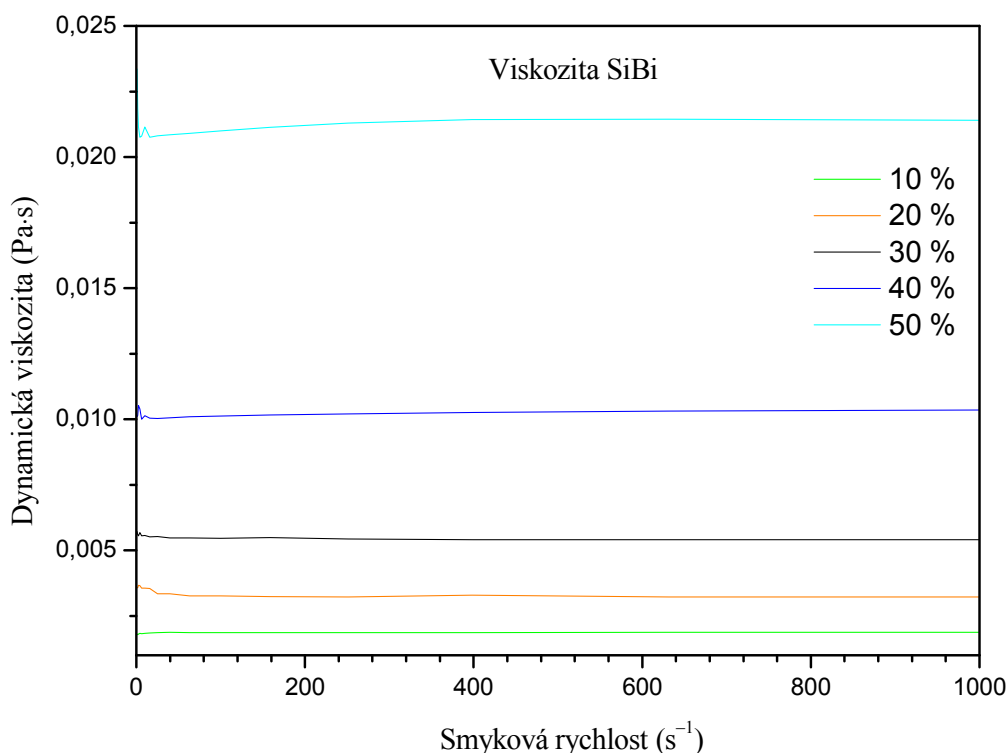
5 Výsledky a diskuze

5.1 Viskozita roztoků organokřemičitého kondenzátu

Koncentrační řada byla proměřena na reometru s uspořádáním válec-válec. Během samotného měření byl problém u vyšších koncentrací organokřemičitého kondenzátu, kdy bylo nutné odstranit větší aglomeráty. Všechny vzorky vykazují newtonovské chování, viz graf 1. U vzorku o koncentraci 50 % je mírná odchylka od newtonovského chování (při nejnižší smykové rychlosti je náznak nárůstu viskozity). Se zvyšující se koncentrací se značně zvyšuje i viskozita roztoků, jak je vidět z tabulky 4, což je důležitý poznatek především pro budoucí tisk kompozic obsahujících organokřemičitý kondenzát.

Tabulka 4: Viskozita koncentrační řady organokřemičitého kondenzátu

Koncentrace (%)	10	20	30	40	50
Viskozita (mPa·s)	1,84	3,41	5,52	10,18	21,25
Směrodatná odchylka (mPa·s)	0,03	0,17	0,09	0,15	0,64
Směrodatná odchylka (%)	1,51	4,98	1,66	1,46	3,02



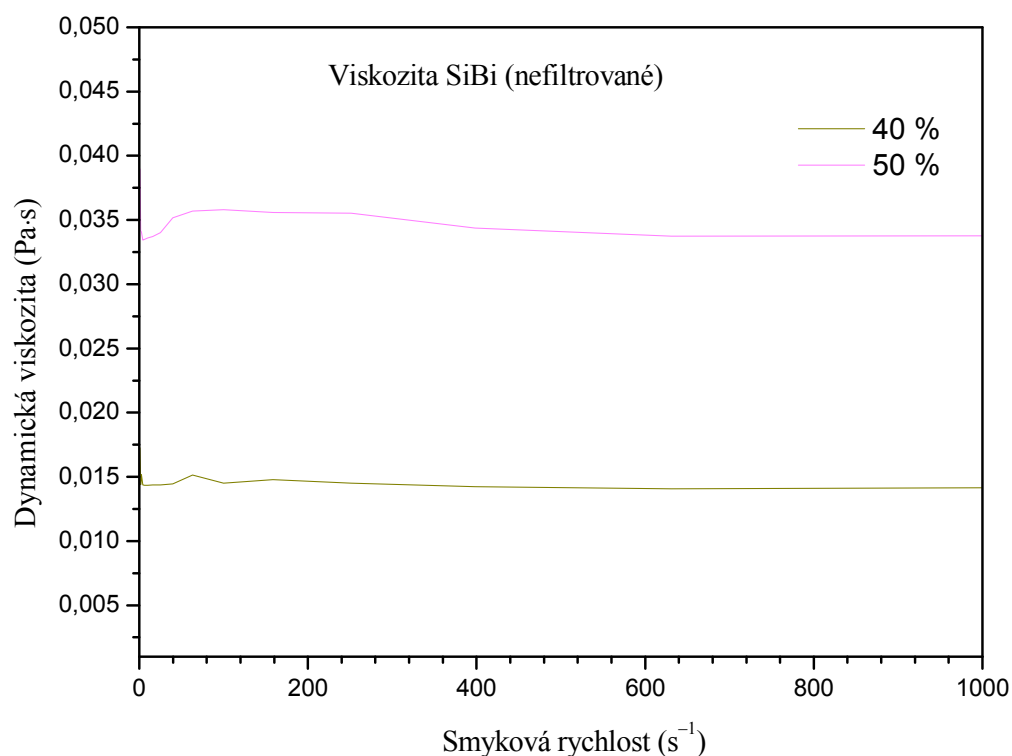
Graf 1: Viskozita koncentrační řady organokřemičitého kondenzátu

Pro porovnání byly změřeny nefiltrované roztoky s koncentrací 40 a 50 %. Z tabulky 5 a grafu 2 je vidět, značný rozdíl nefiltrovaného roztoku oproti filtrovanému. Filtrací se musela

odstranit část aglomerátů větších jak 5 μm , které zvyšují viskozitu. Z mírného sklonu křivek v grafu 2, lze usoudit jistý neneutronovský charakter roztoků. Díky zjištění takových rozdílů bude třeba docílit homogennějších roztoků, aby se pojivo lépe rozpustilo v rozpouštědle, protože velké aglomeráty nejen že zvyšují viskozitu (s jejich odstraněním se navíc změnila celková koncentrace) a mění její viskozitní chování, ale mohou způsobit problémy během tisku, pokud by byl použit organokřemičitý kondenzát o vyšší koncentraci (například ucpání trysek).

Tabulka 5: Viskozita nefiltrovaných roztoků organokřemičitého kondenzátu

Koncentrace (%)	40	50
Viskozita ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	14,65	34,69
Směrodatná odchylka ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	0,76	1,42
Směrodatná odchylka (%)	5,18	4,11



Graf 2: Viskozita nefiltrovaných roztoků organokřemičitého kondenzátu

5.2 Povrchové napětí roztoků organokřemičitého kondenzátu

Roztok organokřemičitého pojiva je složen z absolutního ethanolu a organokřemičitého kondenzátu. Samotný ethanol má povrchové napětí $21,90 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ při 25°C [24]. Z výsledků v tabulce 6 je patrné, že nedochází k výrazné změně povrchového napětí roztoků oproti ethanolu. Přesto s narůstající koncentrací pojiva k lehkému nárůstu povrchového napětí dochází, kdy se zvyšuje koncentrace v celém objemu pojiva a tedy i na povrchu kapaliny. Pokud přihlídneme na strukturu pojiva, viz rovnice (6), kde se v roztoku vyskytuje $\text{R-Si}(\text{OH})_3$, vidíme jistou podobnost s ethanollem a protože v našem případě R označuje methyl, nebude mít uhlovodíkový zbytek takovou váhu, aby výrazněji ovlivnil povrchové napětí. Lze tedy předpokládat, že povrchové napětí výsledných kompozic míchaných s organokřemičitým kondenzátem nebude výrazně ovlivněno množstvím pojiva (rozpuštědla jsou alkoholy), kdy nás především zajímají koncentrace nižší jak 20 %.

Tabulka 6: Povrchové napětí koncentrační řady organokřemičitého kondenzátu

Koncentrace (%)	10	20	30	40	50
Povrchové napětí ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	22,58	22,96	23,52	24,08	24,75
Směrodatná odchylka ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03

5.3 Hustota roztoků organokřemičitého kondenzátu

Hustota absolutního ethanolu je udávána na $0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [47]. Měření ukázalo nárůst hustoty, který však není lineární, což mohlo být způsobeno výskytem větších aglomerátů, které se vyskytují u vyšších koncentrací. Tyto aglomeráty se tedy nemusely rovnoměrně vyskytovat v celém objemu roztoku a v důsledku usazování a jejich obtížného odebrání nebyly zahrnuty v měření.

Tabulka 7: Hustota koncentrační řady organokřemičitého kondenzátu

Koncentrace (%)	10	20	30	40	50
Hustota ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0,85	0,88	0,93	0,95	0,97
Nejistota měření ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01

5.4 GPC

Při měření GPC se nejdříve hledala optimální koncentrace organokřemičitého kondenzátu, která by poskytla relevantní výsledky. Nakonec se ukázalo, že je dostačující ředění 1:1. Další ředění poskytuje podobné výsledky, jak je vidět z tabulky 8. Polydisperzita je blízko 1, to znamená, že částice v roztoku vykazují podobnou velikost, kterou vyjadřuje jednak gyrační poloměr a jednak hmotnostně střední molární hmotnost.

Tabulka 8: GPC 10% roztoku organokřemičitého kondenzátu

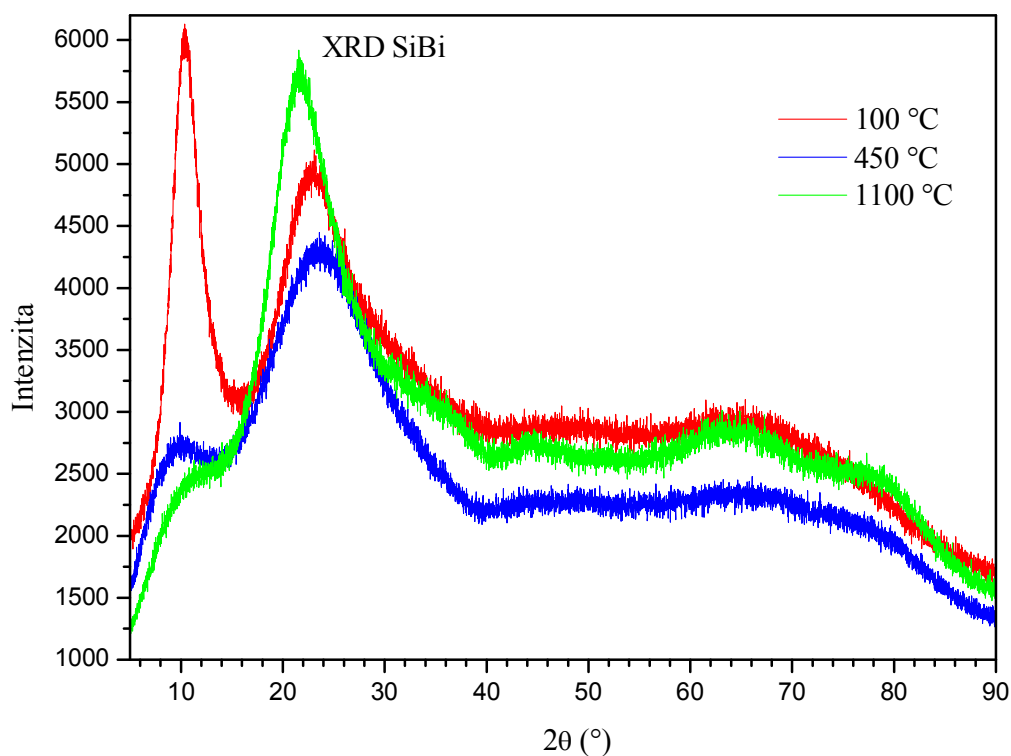
Ředění 10% roztoku	Objem nástřiku (μl)	M_W (kDa)	Polydispersita (M_W/M_N)	Gyrační poloměr (nm)
10x	50	1,590	1,036	13,2
5x	50	1,546	1,020	18,9
5x	100	1,515	1,026	14,8
1:1	50	1,507	1,038	11,7
1:1	100	1,497	1,019	12,8
1:1	100	1,534	1,036	11,9
1:1	100	1,475	1,033	12,0
1:1	100	1,506	1,046	12,5

Průměr M_W (kDa)	1,52	1,032	13
Výběrová směrodatná odchylka	0,04	0,009	2

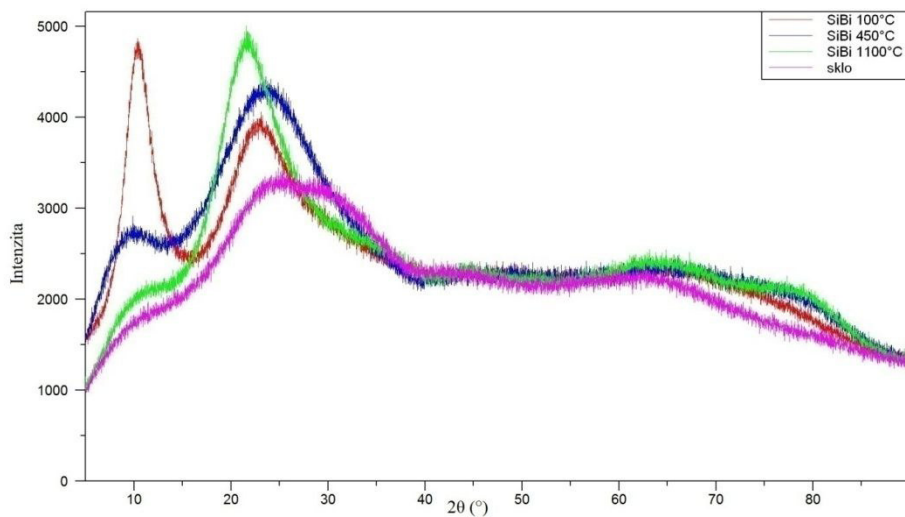
5.5 XRD

Metoda XRD nám přinesla pár informací o struktuře sušeného a vypáleného pojiva. Především, jak je vidět z grafu 3, je vidět jistá změna ve struktuře, pokud je organokřemičitý kondenzát vystaven vyšším teplotám. Oproti sušení se snižuje intenzita píku v oblasti 10°. Můžeme se domnívat, že dochází k odstranění vzdušné vlhkosti, zbytků rozpouštědla a dochází tedy k novému uspořádání ve struktuře organokřemičitého kondenzátu. Naopak intenzita píku v oblasti 25° se zesiluje, což by nejspíš nasvědčovalo vzniku dalších vazeb křemíku s kyslíkem do podoby SiO₂.

Z šířky píků, kdy žádný nevykazuje ostrý vzestup, lze usuzovat, že se především jedná o amorfni látku podobnou sklu. Pro porovnání se sklem byl vložen graf 4.



Graf 3: XRD organokřemičitého pojiva

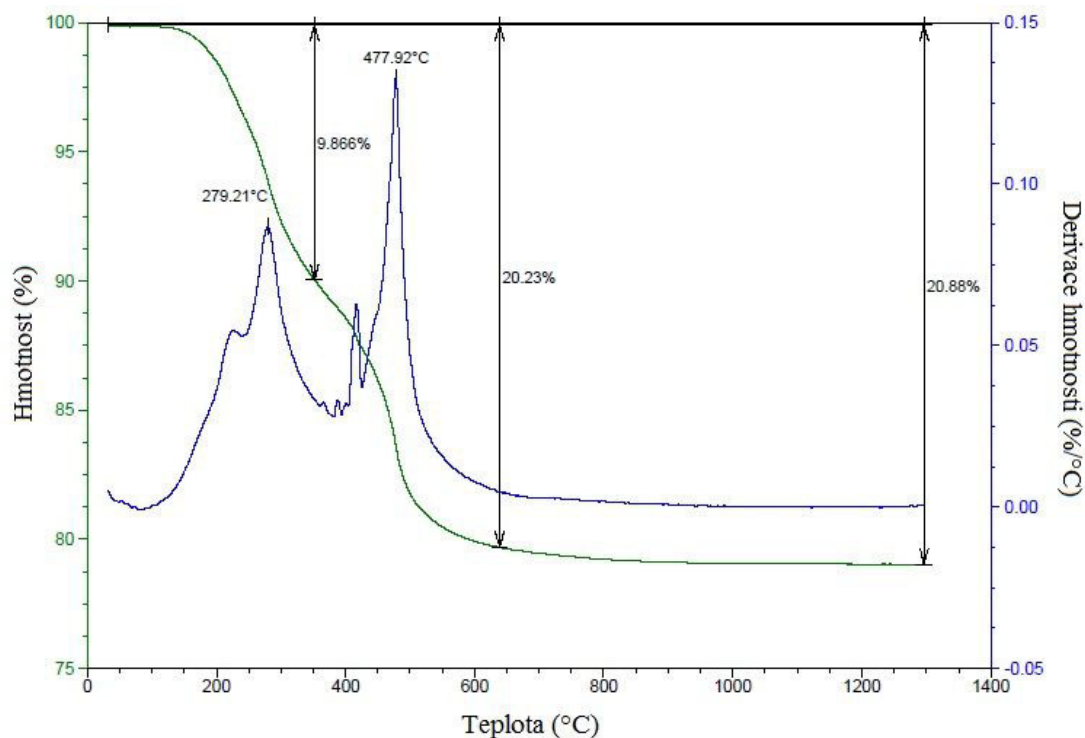


Graf 4: XRD srovnání organokřemičitého pojiva se sklem

5.6 TGA, DTG

Sušina organokřemičitého kondenzátu, která byla sušená při 100 °C, byla metodou TGA a DTG vyhřívána až na 1300 °C. Během termálního procesu došlo k několika změnám v průběhu zvyšování teploty, viz graf 5. První oblast je zhruba od 20 °C do 477 °C. Zde dochází k úbytku sorbované vzdušné vlhkosti případně zbytků rozpouštědla. Hmotnost zde

poměrně strmě klesá. Druhá velká změna nastává při 478 °C, kdy dochází k dalšímu prudkému poklesu hmotnosti. Při této teplotě by mělo docházet ke kalcinaci, tedy k degradaci převážně methylových zbytků vázaných na křemík. Od teploty 600 °C je další změna hmotnosti výrazně zpomalena, až se ustaluje a dál nedochází ke změnám.



Graf 5: TGA a DTG sušiny organokřemičitého kondenzátu

5.7 FT-IR

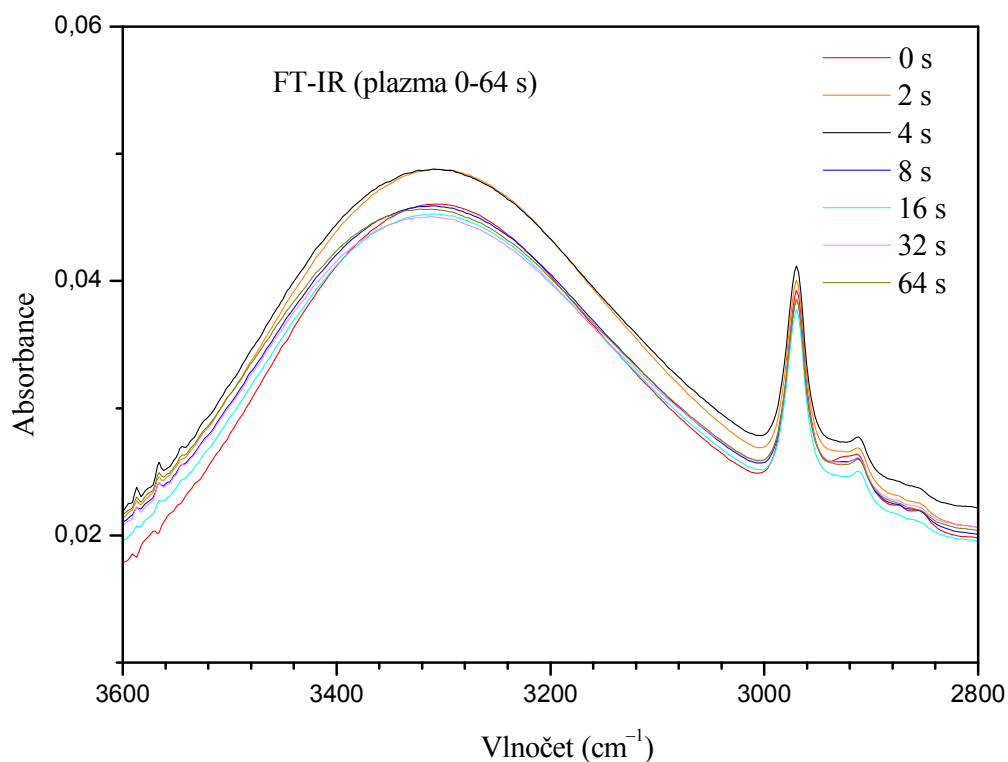
Na FT-IR byly změřeny dva typy vzorků. Jeden typ byl ošetřen plazmou a druhý typ byl vystaven UV záření.

Podle předpokladu mělo dojít v případě plazmy k degradaci organických částí, což jsou v našem případě převážně methylové skupiny vázané na Si. Výsledná spektra jednotlivých vzorků E38-9AD-6H-3L, které byly vystaveny plazmě různou dobu, jsou zaznamenána v grafu 6. Spektra byla porovnána s tabulkami 2 a 3, v kterých můžeme vyhledat vlnočty pro odpovídající funkční skupiny.

První částí grafu je oblast zhruba $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Zde se podle tabulek nachází především skupiny Si–OH, H_2O , koncové hydroxyly a jiné skupiny, které mají podobnost s hydroxyly, ať jsou obsažené ve vodě nebo volně se vyskytující hydroxylové radikály nebo v jiných sloučeninách. Z podstaty vzorku je rozsáhlost této oblasti zcela opodstatněná a její intenzita se významně neliší v závislosti na době působení plazmy. Působením okolního prostředí se do vrstvy sorbuje vzdušná voda a v případě ozáření UV zářením dochází ke vzniku hydroxyků a samotné pojivo obsahuje hydroxyly.

Mnohem důležitější je pík kolem 2950 cm^{-1} a malý hrbol v oblasti $2895\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$. Právě tyto píky by měly znamenat přítomnost $-\text{CH}_3$ vazeb neboli methylových skupin navázaných

na Si. Stěžejní je, aby došlo k zmenšení intenzity těchto píků, což by znamenalo mineralizaci a odbourání methylů. Ovšem u píku kolem 2950 cm^{-1} nebyla zaznamenána žádná výrazná změna a oblast $2895\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ nejasně kolísala, čímž nebylo možné dokázat, že by skutečně docházelo k mineralizaci organokřemičitého kondenzátu působením plazmy. Můžeme tedy předpokládat, že plazma nezpůsobila strukturní změny tištěné vrstvy, které jsme očekávali, zřejmě z důvodů nedostatečné penetrace plazmy do vrstvy.

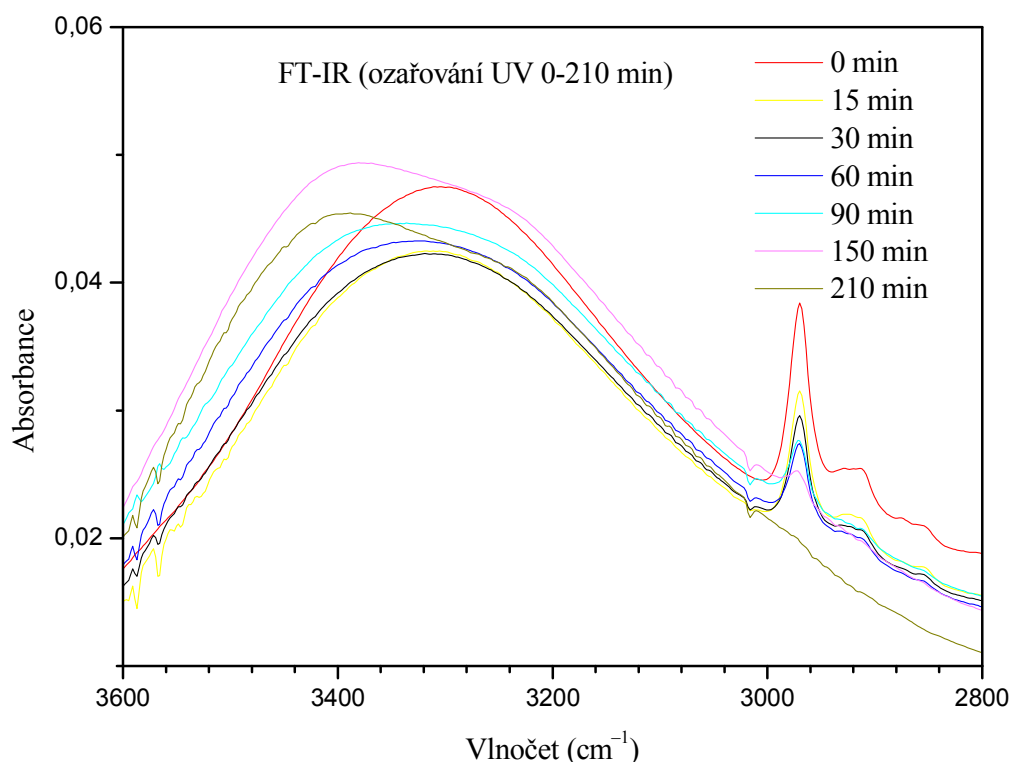


Graf 6: FT-IR spektra plazmou ošetřených vzorků E38-9AD-6H-3L

Mnohem zajímavějších výsledků bylo dosaženo ozařováním UV zářením. Podle předpokladu mělo dojít v případě ozařování k degradaci organických částí díky fotokatalytické reakci TiO_2 obsaženém v natištěné kompozici. Byl ozařován jeden vzorek a jednotlivá spektra v závislosti na době ozařování jsou zaznamenána v grafu 7. Spektra byla porovnána s tabulkami 2 a 3, v kterých můžeme vyhledat vlnočty pro odpovídající funkční skupiny.

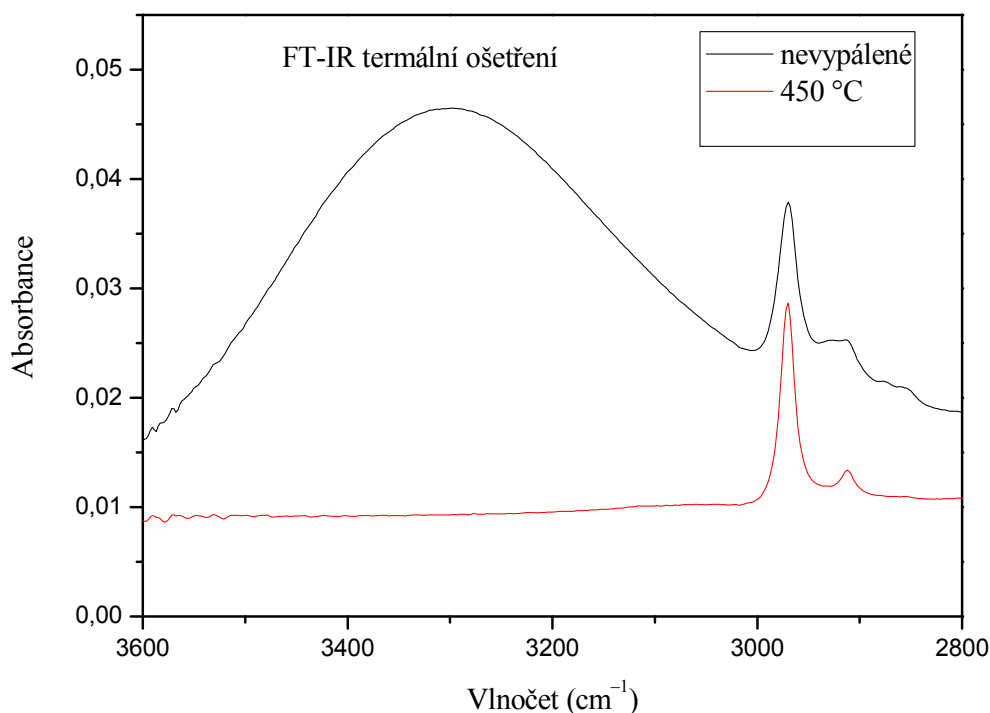
První částí grafu je opět oblast zhruba $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Zde se podle tabulek nachází především skupiny Si-OH , H_2O , koncové hydroxyly a jiné skupiny, které mají podobnost s hydroxyly, ať jsou obsažené ve vodě nebo volně se vyskytující hydroxylové radikály nebo v jiných sloučeninách. Z podstaty vzorku je rozsáhlost této oblasti zcela opodstatněná. Především díky ozařování pod vrstvou destilované vody dává vzniknout hydroxylovým radikálům a voda samotná se sorbuje do porézní vrstvy a také pojivo obsahuje hydroxyly ve své struktuře. Intenzita této oblasti s časem lehce zesiluje, což právě napovídá probíhajícím fotokatalytickým reakcím.

Důležitější je pík kolem 2950 cm^{-1} a malý hrbol v oblasti $2895\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$. Právě tyto píky by měly znamenat přítomnost --CH_3 vazeb neboli methylových skupin navázaných na Si. Z grafu 7 lze sledovat jasné vymizení signálu v těchto oblastech a tedy k postupnému odstranění methylových skupin a k mineralizaci organokřemičitého kondenzátu pomocí fotokatalytických vlastností samotné vrstvy.



Graf 7: FT-IR spektra UV ošetřených vzorků E38-9AD-6H-3L

Pro porovnání je vložen graf 8, kde je vynesena neošetřená vzorka a vypálená při $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. První částí grafu je opět oblast zhruba $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Zde dochází po vypálení k vymizení signálu. Pravděpodobně dochází k odstranění sorbované vlhkosti, což nám i dokazuje metoda TGA. Pík kolem 2950 cm^{-1} a malý hrbol v oblasti $2895\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ zůstávají i po kalcinaci. Opět lze srovnat s metodou TGA, kdy podle termogravimetrie se změny ve hmotnosti projevují až kolem teplot $478\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lze tedy říct, že teplota $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ není dostačující pro kalcinaci vrstev obsahující organokřemičité pojivo a tedy methylové skupiny zůstávají dále vázané ve vrstvě.



Graf 8: FT-IR spektrum termálně ošetřeného vzorku E38-9AD-6H-3L

5.8 Voltamperometrická charakteristika

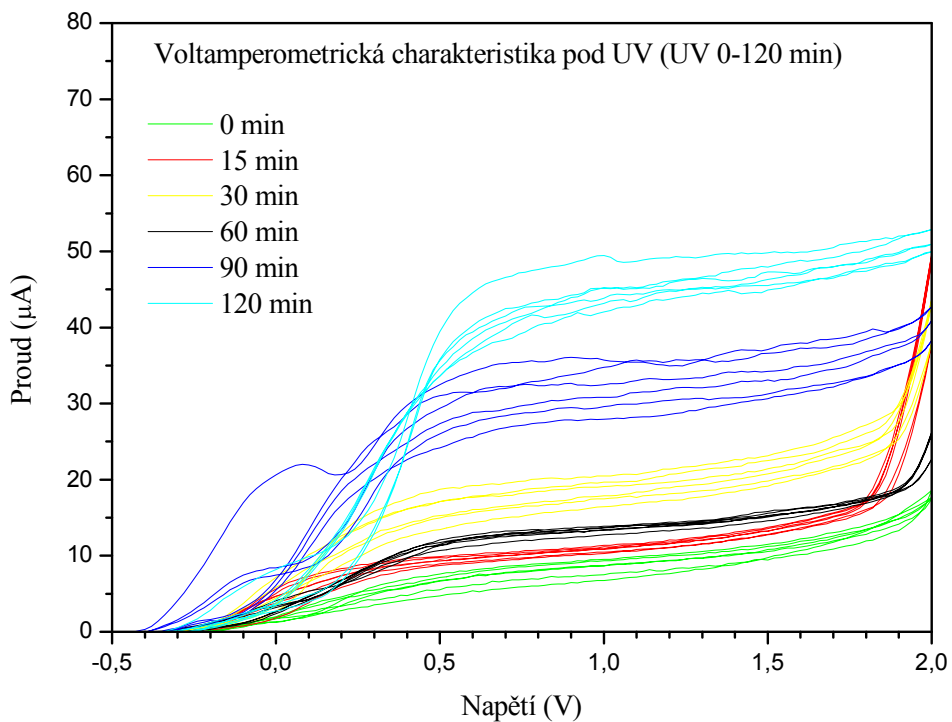
Byla proměřena voltamperometrická charakteristika vzorků E38-10AD-6H-3L tištěných na FTO skla. Jedna sada byla vystavena plazmě a druhá byla ozařovaná UV zářením.

Z grafu 9 je vidět, že v oblasti od 0,5 do 1,8 V vzniká plato, kde se proud poměrně stabilně ustálí na určité hodnotě nezávislé na přiloženém napětí. V této oblasti jsou všechny nosiče náboje extrahovány do vnějšího obvodu. Nad 1,8 V dochází k prudkému nárůstu proudu, protože fotokatalyzátor je polovodič a je překročena energie zakázaného pásu. Tento trend je především vidět v grafu 10, který byl měřen za tmy (bez ozařování UV zářením). Všechna měření mají podobnou charakteristiku, ať byl vzorek vystaven UV záření při ošetřování jakoukoliv dobu nebo byl ošetřen plazmou. Nevzniká tedy žádný fotoproud, protože nejsou fotokatalyticky generovány elektrony a díry, které by zvyšovaly vodivost systému. Proud prudce vzroste, až je překročeno určité kritické napětí kolem 1,8 V.

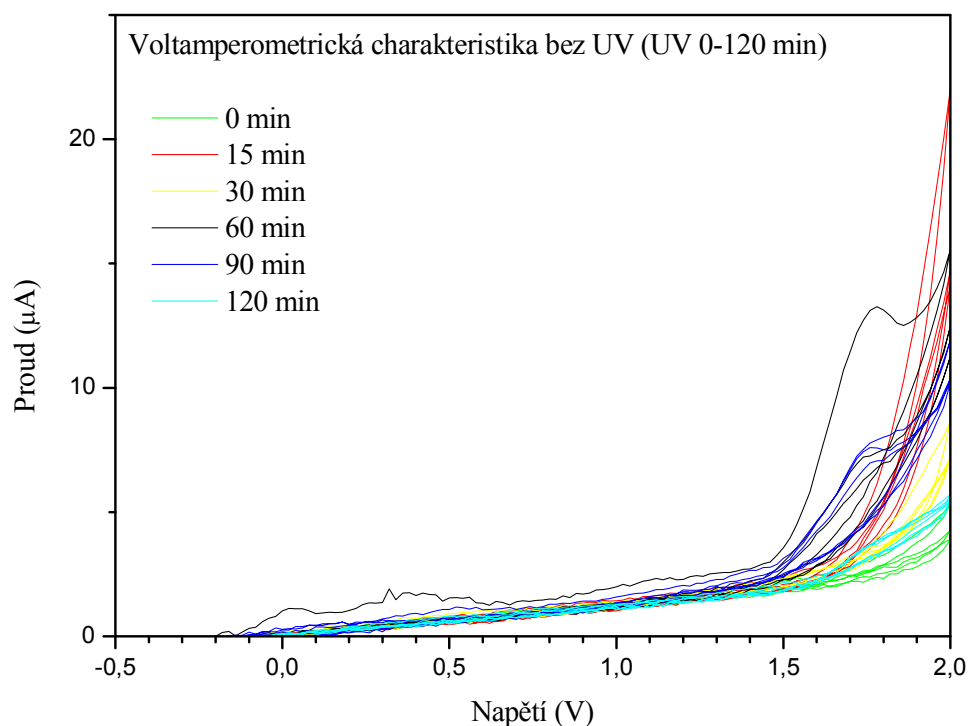
Důležité je, že během ošetřování UV zářením, dochází ve vrstvách ke změnám, které zvyšují fotokatalytickou účinnost, jak už bylo zjištěno z FT-IR, kde díky fotokatalytickému procesu se za přítomnosti UV záření odstraňovaly methylové zbytky z organokřemičitého kondenzátu. Je tedy možné, že dochází k provázání jednotlivých komponent kompozice (SiO_2) a díky tomu se lépe přenáší generované volné elektrony.

Jako důkaz fotokatalýzy slouží právě měření během ozařování a za tmy. Za tmy nedochází k žádnému generování fotoproudu a nárůst proudu je způsoben pouze zvyšováním napětí. Při

ozařování UV se s dobou ošetření zvyšuje fotoproud až do hodnot kolem 50 μA , kdy se dále nepokračovalo v měření. Jedinou výjimkou je měření po 30 a 60 min ozařování, kdy nejspíš pokles fotoproudu při 60 min byl způsoben špatným zapojením obvodu při měření. Po 2 hodinách ozařování byl generovaný fotoproud nejvyšší.



Graf 9: Voltamperometrická charakteristika pod UV (UV ošetření)

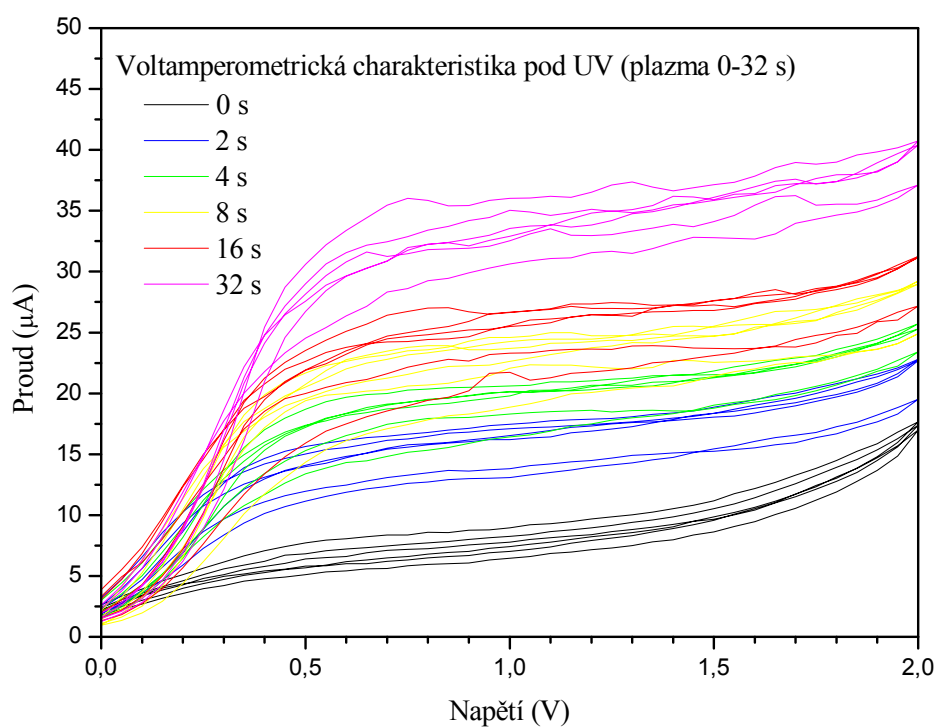


Graf 10: Voltamperometrická charakteristika za tmy (UV ošetření)

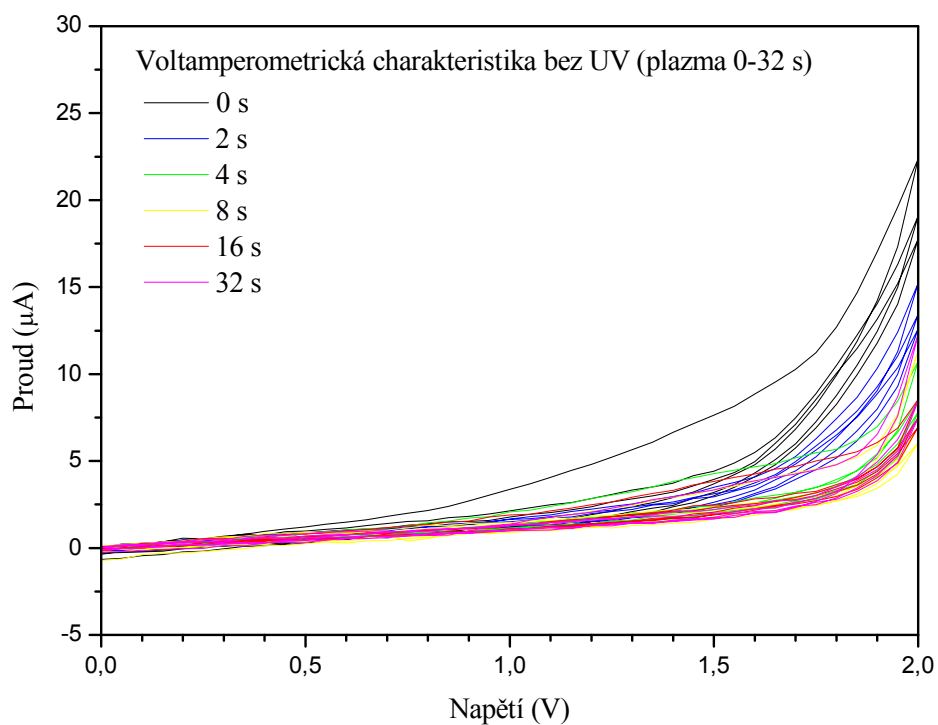
Druhá sada vzorků byla vystavena plazmě. Na každý vzorek působila plazma různou dobu.

V grafu 11 jsou zaznamenány vzorky 0, 2, 4, 8, 16 a 32 s. Celkově je vidět nárůst generovaného fotoproudu s dobou působení plazmy, který je nejvyšší u 32 s. Zde proud dosahuje maximálních hodnot kolem 35 μA , ale oproti ošetření UV zářením, kdy stejného fotoproudu bylo dosaženo po 90 min, je doba ošetření vrstev zanedbatelně krátká. Opět je vidět z grafu 12, že pokud se vzorek neozařuje UV zářením, negeneruje se fotoproud.

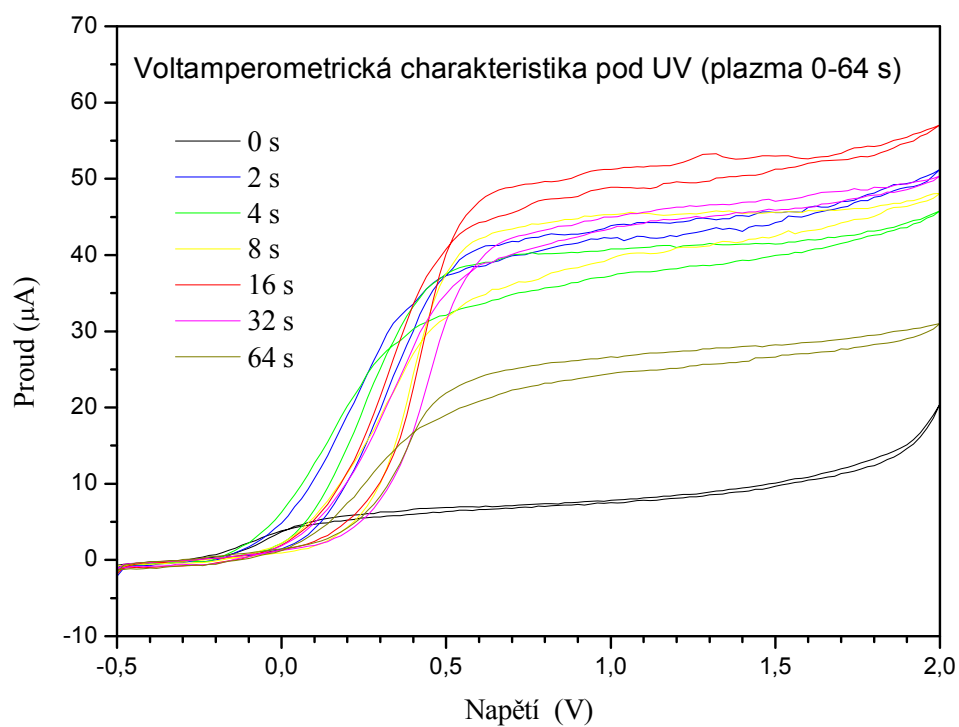
Stejné měření bylo provedeno o měsíc později, kdy byl připraven vzorek s dobou působení plazmy 64 s. S přihlédnutím k výsledkům z FT-IR, by bylo možné předpokládat, že místo aby plazma efektivně odstranila methylové skupiny, mohla pouze aktivovat povrch. Podobných úprav se využívá například pro povrchy, kdy jim chceme změnit povrchové napětí nebo je chemicky aktivovat. Aktivace povrchu však nebývá permanentní a s postupem času se substrát vystavený působení plazmy vrací zpět do své původní podoby. Avšak z grafu 13 je vidět opačný trend, kdy po zanechání vzorků v relativně neosvětleném prostředí (lze považovat, že nebyly vystaveny žádnému UV záření), se jejich schopnost generovat fotoproud zvýšila. Po měsíci se rozdíly mezi jednotlivými dobami opracování téměř vytratily a vzorky se chovaly s menšími či většími odchylkami podobně. Vzorek vystavený plazmě 2 s se vyrovnal tomu 32 s. Nejvyšší hodnotu fotoproudu dosáhl vzorek 16 s, který měl srovnatelný až vyšší fotoproud, jak vzorek ozařovaný UV zářením po dobu 120 min. Čerstvý vzorek 64 s se choval podobně jako vzorky z prvního měření, ačkoliv dosahoval hodnot proudu pouze kolem 20 μA , což byl horší výsledek, než by se dalo očekávat.



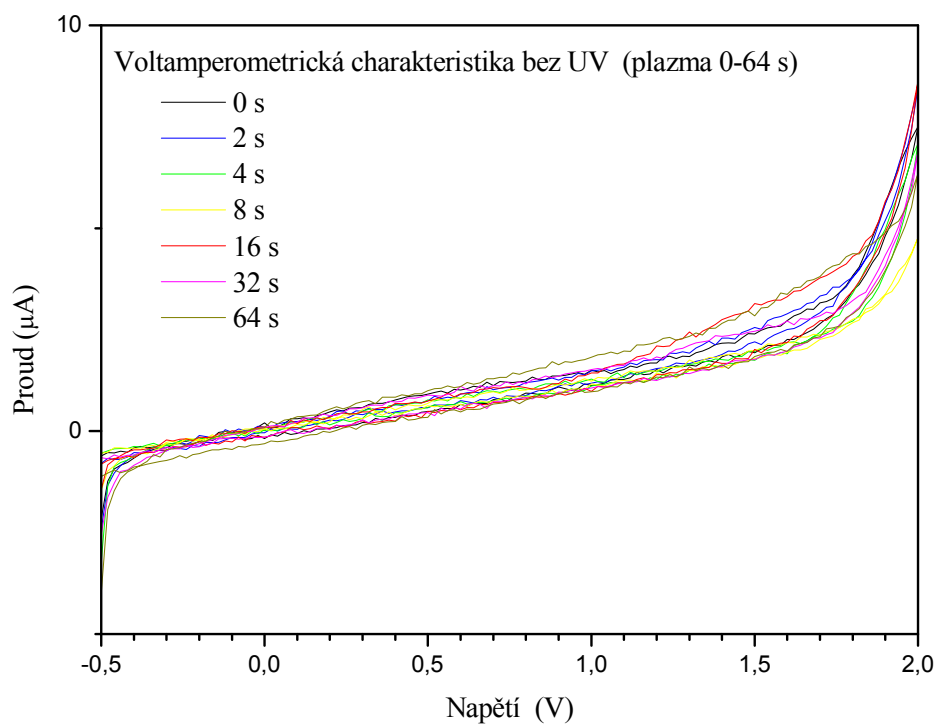
Graf 11: Voltamperometrická charakteristika pod UV, první měření (ošetření plazmou)



Graf 12: Voltamperometrická charakteristika za tmy, první měření (ošetření plazmou)



Graf 13: Voltamperometrická charakteristika pod UV, druhé měření provedené měsíc po prvním (ošetření plazmou)



Graf 14: Voltamperometrická charakteristika za tmy, druhé měření provedené měsíc po prvním (ošetření plazmou)

6 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo připravit organokřemičité pojivo, které by bylo možné použít v hybridním systému $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ a prostudovat jeho vlastnosti a možnosti úprav připravených kompozic s pojivem.

Organokřemičitý kondenzát byl úspěšně připraven podle francouzské předlohy. Samotná syntéza probíhala bez větších obtíží a výsledné pojivo je nadále využíváno pro kompozice s TiO_2 .

Základní charakteristiky organokřemičitého kondenzátu nám poskytly informace podstatné pro jeho využití v materiálovém tisku. Především se jedná o viskozitu a povrchové napětí. Tyto vlastnosti výrazně ovlivňují možnost použití materiálu během tisku. Viskozita se při vzrůstající koncentraci prudce zvyšuje a vykazuje newtonovské chování napříč celou měřenou koncentrační škálou. Vysoké koncentrace pojiva by proto nebyly ve většině případů pro tisk vhodné. Naproti tomu povrchové napětí roztoku pojiva není výrazně ovlivněno množstvím organokřemičitého kondenzátu. Hlavní slovo při smáčení povrchů má tedy stále rozpouštědlo, kterým je v našem případě ethanol.

Díky GPC bylo možné zkoumat velikost částic v roztoku. Průměrný gyrační poloměr byl 12,5 nm. Z roztoku byly 4,5 μm filtrem odstraněny největší aglomeráty a následně roztok vykazoval poměrně nízkou polydisperzitu.

TGA a XRD nám daly obraz o změnách probíhajících během kalcinace organokřemičitého kondenzátu při vysokých teplotách. Ukázalo se, že teplota vypalování 450 °C, která se standardně používá při úpravě vrstev TiO_2 , není dostatečná pro úplnou kalcinaci SiBi . K odstranění methylových skupin dochází až při teplotě 478 °C, což nám ukázala metoda TGA. XRD tak průkazné výsledky nepřineslo. Pouze bylo potvrzeno, že během kalcinace docházelo k nevýrazným změnám, a že výsledné struktury měly spíš amorfni charakter.

FT-IR a voltamperometrie posloužily ke studiu dvou metod úprav tištěných vrstev SiBi nebo SiBi/TiO_2 a to pomocí UV záření a plazmy.

Díky FT-IR bylo možné zjistit, zda lze využít netermálních metod pro mineralizaci pojiva. V případě UV záření byla mineralizace prokázána úplným odstraněním methylových skupin z SiBi . U plazmy však tak pozitivní výsledky nebyly. Plazma zřejmě nedokázala dostatečně hluboko penetrovat vrstvu SiBi a tedy nedokázala efektivně odstranit methylové skupiny.

Ovšem v případě voltamperometrické charakteristiky se plazmové ošetření ukázala jako velice přínosné. Fotokatalytické vrstvy vystavené plazmě pouhých několik desítek sekund se vyrovnaly a dokonce předčily v generování fotoproudu vrstvy, které byly vystaveny UV záření až 2 hodiny.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] FUJISHIMA, A., HASHAMITO, K., WATANABE, T.: *TiO₂ photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc. 1999, s. 197, ISBN 4-969051-03-X.
- [2] PEKAŘ, M., KLUČÁKOVÁ, M., VESELÝ, M., ČEPPAN, M. *Fyzikální chemie a fotochemie (praktikum)*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 2003, s. 91-97. ISBN 80-214-2470-2.
- [3] HERMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *TOPIC in CATALYSIS*, 2005, č. 34, s. 49–65
- [4] Antimikrobiální aktivita oxidu titaničitého. *Chempoint*. [online]. 6. 5. 2014 [cit. 2017-03-08]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/antimikrobiální-aktivita-oxidu-titaniciteho>
- [5] ZHAO, C., M. PELAEZ, D. D. DIONYSIOU, S. C. PILLAI, J. A. BYRNE a K. E. O'SHEA. UV and visible light activated TiO₂ photocatalysis of 6-hydroxymethyluracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin. *Catalysis Today*. 2014, č. 224, s. 70-76.
- [6] FASAKI, I., K. SIAMOS, M. ARIN, P. LOMMENS, I. VAN DRIESCHIEB, S.C. HOPKINS, B.A. GLOWACKI a I. ARABATZIS. Ultrasound assisted preparation of stable water-based nanocrystalline TiO₂ suspensions for photocatalytic applications of inkjet-printed films. *Applied Catalysis A: General*. 2012, č. 411-412, s. 60-69.
- [7] SEONG-JIM KIM a D. E. MCKEAN. Aqueous TiO₂ suspension preparation and novel application of ink-jet printing technique for ceramics patterning. *Journal of Materials Science Letters*. 1998, č. 17, s. 141-144.
- [8] FAZIO, S., J. GUZMÁN, M. T. COLOMER, A. SALOMONI a R. MORENO. Colloidal stability of nanosized titania aqueous suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, č. 28, 2171–2176.
- [9] YEONJUN OH, SUNG-NAM LEE, HAN-KI KIM, JIHOON KIM. UV-Assisted Chemical Sintering of Inkjet-Printed TiO₂ Photoelectrodes for Low-Temperature Flexible Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2012, č. 159, s. H777-H781.
- [10] YOON, K. H., J. S. NOH, C. H. KWON a M. MUHAMMED. Photocatalytic behavior of TiO₂ thin films prepared by sol-gel process. *Journal of The Electrochemical Society*. 2006, č. 95, 79–83.
- [11] Anatas, rutil, brookit. *Mineralien-Imhof*. [online]. 14. 2. 2012 [cit. 2017-03-15]. Dostupné z: <http://www.mineralien-imhof.ch/sammler.html>
- [12] Mineral Structure and Property Data, TiO₂ Group. *UNIVERSITY OF COLORADO*. [online]. 29. 8. 2001 [cit. 2017-03-15]. Dostupné z: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>

- [13] KIM, H. a T. HWANG. Mixed binder of silica nanoparticles and titanium isopropoxide for low-temperature cured titanium oxide photoanode of dye-sensitized solar cell. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2014, č. 74, s. 143–150. DOI: 10.1007/s10971-014-3588-x.
- [14] Titanium(IV) oxide. *Sigma-Aldrich*. [online]. [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/718467?lang=en®ion=CZ>
- [15] GRÉGORI, D., I. BENCHENAA, F. CHAPUT, S. THÉRIAS, J.-L. GARDETTE, D. LÉONARD, C. GUILLARD a S. PAROLA. Mechanically stable and photocatalytically active TiO₂/SiO₂ hybrid films on flexible organic substrates. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014, s. 20096–20104. DOI: 10.1039/c4ta03826f.
- [16] Sloučeniny křemíku [online]. *MU Brno*, 11. 7. 2005 [cit. 2017-04-08]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/1431/jaro2005/C2442/skripta/kapitola0605.html>
- [17] JUNLABHUT, P., S. Boonruang, W. MEKPRASART a W. PECHARAPA. Ag nanoparticle-doped SiO₂/TiO₂ hybrid optical sensitive thin film for optical element applications. *Surface & Coatings Technology*. 2016, č. 306, s. 262–266.
- [18] HOFFMANN, F., M. CORNELIUS, J. MORELL a M. FRÖBA. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006, č. 45, s. 3216–3251. DOI: 10.1002/anie.200503075.
- [19] DE ESCOBAR, C. C., A. DALLEGRAVE, M. A. LASARIN a J. H. Z. DOS SANTOS. The sol–gel route effect on the preparation of molecularly imprinted silica-based materials for selective and competitive photocatalysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015, č. 486, s. 96–105.
- [20] BAKLANOV, M. R., J. F. DE MARNEFFE, D. SHAMIRYAN, A. M. URBANOWICZ a H. SHI. Plasma processing of low-k dielectrics. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. 2013, č. 113, s. 041101-1-041101-41. DOI: 10.1063/1.4765297.
- [21] WEIN, O. *Úvod do reologie*. 1. vyd. Brno: Malé Centrum, 1996, s. 27-32. ISBN 80-238-0928-8.
- [22] NOVÁK, J. P. *Fyzikální chemie II*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001, s. 271-288. ISBN 80-7080-436-X.
- [23] HOLUBOVÁ, R. *Základy reologie a reometrie kapalin* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci, 2014 [cit. 2017-03-21]. Dostupné z: http://mofychem.upol.cz/KA6/Zaklady_reologie.pdf
- [24] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 4. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002, s. 51-56 ISBN 80-708-0475-0.

- [25] VESELÝ, Michal a Petr DZIK. Materiálový tisk nebo 3D tisk?. In: *Wood, Pulp & Paper Polygrafia Academica 2014*. Bratislava: Slovenská chemická knižnica FCHPT STU, 2014, s. 46-50. ISBN 978-80-89597-16-1.
- [26] PANÁK, J., V. DVONKA, M. ČEPPAN, L'. KARPINSKÝ, P. KORDOŠ, M. MIKULA a S. JAKUCEWICZ. *Polygrafické minimum*. 2. vyd. Bratislava: TypoSet, 2000, s. 223-224. ISBN 80-967811-3-8.
- [27] Dimatix Materials Printer DMP-2800. *FUJIFILM*. [online]. 25. 4 2014 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: http://www.fujifilmusa.com/products/industrial_inkjet_printheads/deposition-products/dmp-2800/#overview
- [28] Měření viskozity. *VŠCHT Praha*. [online]. 28. 6. 2005 [cit. 2017-04-05]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_viskozity.html
- [29] Reometr ARG2 [online]. *VUT Brno CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU*, 2007 [cit. 2017-04-08]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-reologie/reometr-arg2/>
- [30] Odtrhávací metody [online]. *VŠCHT Praha*. 28. 6. 2005 [cit. 2017-04-09]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/metody.odtrhavaci_metody.html
- [31] *Force Tensiometer – Sigma 700 / 701* [online]. DYNE TESTING – SURFACE MEASUREMENT AND MATERIAL ANALYSIS TECHNOLOGY [cit. 2017-04-08]. Dostupné z: <http://www.dynetesting.com/force-tensiometers/force-tensiometers-sigma-700-701/>
- [32] Pyknometr. *MU Brno* [online]. 20. 11. 2003 [cit. 2017-04-08]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/fchlab/pyknometr.htm>
- [33] Pyknometr podle Gay-Lussaca [online]. *Verkon*, 2009 [cit. 2017-04-08]. Dostupné z: <http://www.verkon.cz/pyknometry>
- [34] CHURÁČEK, J. a kolektiv. Analytická separace látek. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1990, s. 276-277. ISBN 80-03-00569-8
- [35] CHURÁČEK, J. a kolektiv. Analytická separace látek. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1990, s. 54-55 ISBN 80-03-00569-8
- [36] PL aquagel-OH SEC Analytical MIXED-H Applications [online]. *Agilent Technologies* [cit. 2017-04-08]. Dostupné z: <http://www.agilent.com/en-us/products/gpc-sec/gpc-sec-columns/aqueous-gpc/pl-aquagel-oh-sec-analytical/mixed-h-applications>
- [37] SEC-MALS [online]. *Wyatt Technology* [cit. 2017-04-08]. Dostupné z: <http://www.wyatt.com/solutions/techniques/sec-mals-molar-mass-size-multi-angle-light-scattering.html>

- [38] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza: Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály* [online]. VŠCHT Praha, 2012 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [39] Termická analýza – termogravimetrie (TGA). *Chempoint*. [online]. 15. 2. 2011 [cit. 2017-04-09]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [40] PINKAS, J. a Z. LOSOS. *Úloha 8. Termická analýza* [online]. Přírodovědecká fakulta, MU Brno, 2008 [cit. 2017-03-24]. Dostupné z: http://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha8_Termanal.pdf
- [41] WASEDA, Y., E. MATSUBARA a K. SHINODA. *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. ISBN 978-3-642-16634-1.
- [42] ČAPKOVÁ, P. *RTG difrakce v materiálovém výzkumu* [online]. Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně V Ústí nad Labem, 2011 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf
- [43] NEUMANN-SPALLART, M. *Aspects of Photocatalysis on Semiconductors: Photoelectrocatalysis*. Transformation and storage of solar energy. 2007, č. 61, s. 806-809. DOI: 10.2533/chimia.2007.806.
- [44] KANIA, P. *Infračervená spektrometrie* [online]. VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2017-03-13]. Dostupné z: http://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha8_Termanal.pdf
- [45] Nicolet iS5. *Nicolet CZ*. [online]. 26. 5. 2016 [cit. 2017-04-01]. Dostupné z: <http://www.nicoletcz.cz/is5/>
- [46] RPS400 – Roplass plasma system 400 W [online]. *ROPLASS: robust plasma systems* [cit. 2017-04-08]. Dostupné z: <http://www.roplass.cz/products/product/rps400-roplass-plasma-system-400-w/>
- [47] Ethanol absolutní [online]. *PENTA s.r.o.* [cit. 2017-04-08]. Dostupné z: http://www.pentachemicals.eu/specifikace/specifikace_193.pdf

8 SEZNAM ZKRATEK PODLE KAPITOL

Fotokatalýza

UV	ultrafialové
vb	valenční pás
cb	vodivostní pás
E_g	šířka zakázaného pásu
e_{cb}^-	elektron
h_{vb}^+	kladná díra

Reologické vlastnosti kapalin

τ	tečné napětí
η	viskozitní koeficient
∂v	vzájemná rychlost pohybu smykových rovin
∂y	vzdálenost dvou smykových rovin

Povrchové napětí kapalin

γ	povrchové napětí
γ_i	povrchové napětí čisté látky i
c_i	koncentrace složky i v objemové fázi
k	empirická konstanta
$V_m^{(l)}$	molární objem kapaliny
$\rho^{(l)}$	hustota kapaliny
M	molární hmotnost

Příprava tenkých vrstev materiálovým tiskem

DOD	drop on demand
CS	kontinuální tisk (continual stream)

Stanovení viskozity rotační reometrií

α	úhel pootočení elementu od původní polohy
ω	úhlová rychlost
η	dynamická viskozita
K	konstanta daná rozměry reometru

Odtrhávací metody měření povrchového napětí

F	síla potřebná k odtržení tenkého prstence od fázového rozhraní
r_p	poloměr kovového prstence
Φ	korekce na kapalinu, která ulpí na prstenci

Stanovení hustoty pyknometricky

V	objem pyknometru
-----	------------------

ρ	hustota zkoumané kapaliny
ρ_s	hustota srovnávací kapaliny
m	hmotnost

Gelová permeační chromatografie

GPC	gelová permeační chromatografie
V_i	objem stagnující mobilní fáze
V_o	intersticiální objem
K_D	formální obdoba distribuční konstanty
A	konstanta úměrnosti
d_s	efektivní průměr molekuly separované složky
d_m	maximální průměr póru
$\varphi(r)dr$	celkový objem pórů s poloměrem r , $r + dr$
R	poloměr molekul separované složky
r	poloměr póru
c_i	koncentrace složky ve stagnující mobilní fázi
c_o	koncentrace složky v intersticiální mobilní fázi
dRI	diferenční refraktometr
dVI	diferenční viskozimetr
MALS	víceúhlový rozptyl světla
Da	dalton ($1,661 \cdot 10^{-27}$ kg)
M_W	hmotnostně střední molární hmotnost
M_N	početně střední molární hmotnost

Termická analýza, TGA a DTG

TGA	termogravimetrická analýza
DTG	derivační termogravimetrie
ΔH	změna entalpie
ΔG	změna Gibbsovy volné energie
ΔS	změna entropie
T	absolutní teplota
m	hmotnost

XRD

XRD	rentgenová difrakce
d	mezirovinná vzdálenost sousedních atomových rovin
λ	vlnová délka dopadajícího a difraktovaného záření
θ	difrakční úhel
n	řád reflexe
f_a	atomový rozptylový faktor
E_a	amplituda rozptýlená jedním atomem a
E_e	amplituda rozptýlená jedním izolovaným elektronem
a,b,c, α , β , γ	mřížové parametry

hkl	reflexe
d_{hkl}	série mezirovinných vzdáleností

Infračervená spektroskopie, FT-IR

FT-IR infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

T transmittance

A absorbance

R reflektance

- Intenzita: s - silná, m - střední, w - slabá, v - proměnná, br - široký pás.
- Popis vibračních kmitů:
 - v - valenční
 - δ - deformační
 - γ - mimorovinná
 - ω - kývavý
 - ρ - kolébavý
 - as - asymetrický
 - s - symetrický
 - d - degenerovaný
 - komb. p. - kombinační pásy
 - R - alkyl
 - Ar – aryl

Nezařazené

MTEOS methyltriethoxysilan

FTO fluorine doped tin oxide

SiBi organokřemičitý kondenzát (organokřemičité pojivo)

DSSC dye sensitized solar cell

Silika oxid křemičitý

low-k materiál s nízkou dielektrickou konstantou

DCSBD difuzní koplární povrchový bariérový výboj